

(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
2022 年 12 月 29 日 (29.12.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/267271 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 61/12 (2006.01) *C08G 77/388* (2006.01)
C08G 77/392 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/124669

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 19 日 (19.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110715841.0 2021 年 6 月 24 日 (24.06.2021) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510000 (CN)。

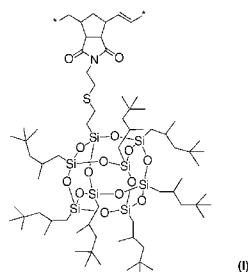
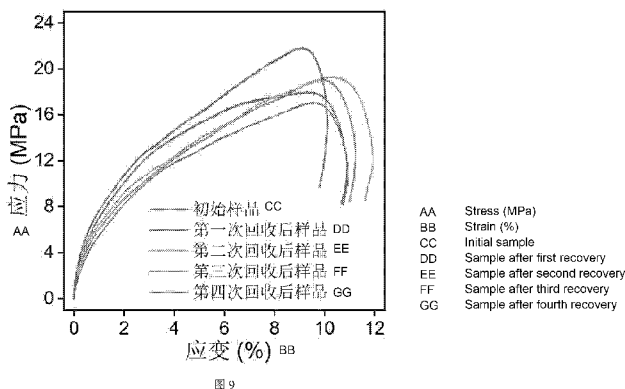
(72) 发明人: 尹家福 (YIN, Jiafu); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510000 (CN)。杨俊升 (YANG, Junsheng); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510000 (CN)。殷盼超 (YIN, Panchao); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510000 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910, Guangdong 510627 (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, IT,

(54) Title: HYBRID POLYMER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种杂化聚合物及其制备方法和应用



(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a hybrid polymer, a preparation method therefor and the use thereof. The repeating unit structure of the hybrid polymer of the present invention is as shown in formula (I). The preparation method for the hybrid polymer of the present invention comprises the following steps: 1) reacting trisilanol isooctyl-POSS and vinyl trichlorosilane to obtain a compound 1; 2) reacting the compound 1 and mercaptoethylamine hydrochloride to obtain a compound 2; 3) reacting the compound 2 and cis-5-norbornene-exo-2,3-dicarboxylic anhydride to obtain a monomer; and 4) subjecting the monomer to a polymerization re-

JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)。

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))。

action to obtain the hybrid polymer. The hybrid polymer of the present invention has the advantages of light weight, high strength, easy processing and molding, low cost, environmental friendliness, etc., and is suitable for large-scale popularization and application.

(57) 摘要: 本发明公开了一种杂化聚合物及其制备方法和应用。本发明的杂化聚合物的重复单元结构如式(I)。本发明的杂化聚合物的制备方法包括以下步骤: 1)进行三硅醇异辛基-POSS和乙烯基三氯硅烷的反应, 得到化合物1; 2)进行化合物1和巯基乙胺盐酸盐的反应, 得到化合物2; 3)进行化合物2和顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐的反应, 得到单体; 4)进行单体的聚合反应, 即得杂化聚合物。本发明的杂化聚合物具有轻质高强、易于加工成型、低成本、环境友好等优点, 适合大规模推广应用。

一种杂化聚合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及聚合物纳米复合材料技术领域，具体涉及一种杂化聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

抗冲击材料是一类兼具高强度和优异韧性的特殊材料，能够承受住瞬时的剧烈冲击快速将能量耗散，从而实现对内部的结构和设备进行有效保护。目前，工业上使用最为广泛的抗冲击材料为聚乙烯（PE）、聚氨酯（PU）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）等聚合物材料，这些聚合物材料要想实现抗冲击效果需要具备超高的分子量，而随着分子量的增加体系的韧性会随之下降，体系的粘度系数也会相应增大，最终会导致材料成型加工困难。此外，超高分子量的聚合物的重复利用率低，带来的环境污染问题不容小觑。

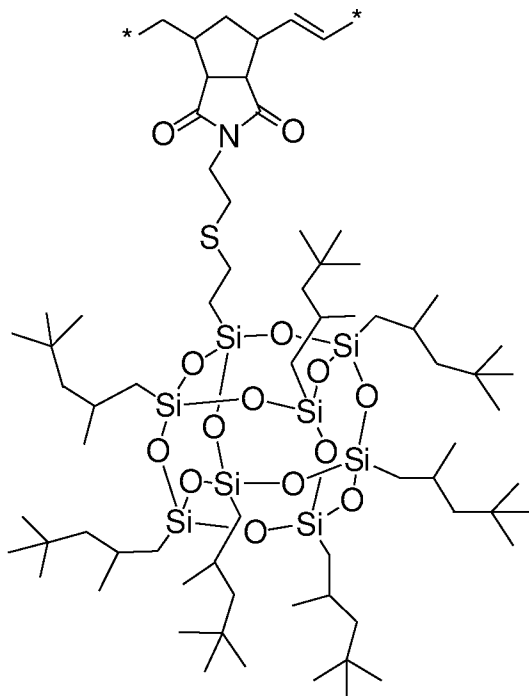
因此，迫切需要开发一种轻质高强、易于加工成型、低成本、环境友好的抗冲击材料。

发明内容

本发明的目的在于提供一种杂化聚合物及其制备方法和应用。

本发明所采取的技术方案是：

一种杂化聚合物，其重复单元结构如下：



优选的，所述杂化聚合物的数均分子量为 10000g/mol~100000g/mol。

上述杂化聚合物的制备方法包括以下步骤：

- 1) 进行三硅醇异辛基-POSS 和乙烯基三氯硅烷的反应，得到化合物 1；
- 2) 进行化合物 1 和巯基乙胺盐酸盐的反应，得到化合物 2；
- 3) 进行化合物 2 和顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐的反应，得到单体；
- 4) 进行单体的聚合反应，即得杂化聚合物。

优选的，上述杂化聚合物的制备方法包括以下步骤：

- 1) 将三硅醇异辛基-POSS、三乙胺和乙烯基三氯硅烷分散在溶剂中，进行反应，得到化合物 1；
- 2) 将化合物 1、光引发剂和巯基乙胺盐酸盐分散在溶剂中，进行反应，得到化合物 2；
- 3) 将化合物 2 和顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐分散在溶剂中，进行反应，得到单体；
- 4) 将单体和催化剂分散在溶剂中，对反应体系除水除氧后进行聚合反应，即得杂化聚合物。

优选的，步骤 1) 所述三硅醇异辛基-POSS、乙烯基三氯硅烷的摩尔比为 1:1.2~1:1.4。

优选的，步骤 1) 所述反应在 0℃~5℃下进行，反应时间为 15h~25h。

优选的，步骤 2) 所述化合物 1、巯基乙胺盐酸盐的摩尔比为 1:1.8~1:2.2。

优选的，步骤 2) 所光引发剂为光引发剂 Irgacure 2959。

优选的，步骤 2) 所述反应在紫外光照射下进行，反应时间为 10min~20min。

优选的，步骤 3) 所述化合物 2、顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐的摩尔比为 1:1.8~1:2.2。

优选的，步骤 3) 所述反应在 130℃~140℃下进行，反应时间为 30h~40h。

优选的，步骤 4) 所述催化剂为[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]双(2-溴吡啶)(苯基亚甲基)二氯化钪、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-(咪唑烷亚基)(二氯苯亚甲基)(三环己基膦)钪中的至少一种。

进一步优选的，步骤 4) 所述催化剂为 Grubbs 三代催化剂（[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]双(2-溴吡啶)(苯基亚甲基)二氯化钪）。

优选的，步骤 4) 所述除水除氧采用循环冷冻解冻法。

优选的，步骤 4) 所述聚合反应在室温下进行，反应时间为 0.5h~2h。

本发明的有益效果是：本发明的杂化聚合物具有轻质高强、易于加工成型、低成本、环境友好等优点，适合大规模推广应用。

具体来说：

- 1) 本发明的杂化聚合物中的多级结构以及 POSS 的协同拓扑作用能够极大地提升其力学

强度，使其兼具高模量和优异韧性，在抗冲击材料领域具有广阔的应用前景；

2) 本发明的杂化聚合物的抗冲击能力不依赖于高的分子量，具有很好的可加工性，便于加工成型，有利于大规模生产加工；

3) 本发明的杂化聚合物在冲击致使其失效的情况下，通过简易的再加工操作就可以进行重塑，回收利用率极高，是一类资源节约、环境友好型高分子材料。

附图说明

图 1 为实施例中的化合物 1 的核磁共振氢谱图。

图 2 为实施例中的化合物 2 的核磁共振氢谱图。

图 3 为实施例中的单体的核磁共振氢谱图。

图 4 为实施例中的单体和杂化聚合物的核磁共振氢谱对比图。

图 5 为实施例中的单体和杂化聚合物的凝胶渗透色谱对比图。

图 6 为分离式霍普金森压杆实验装置的实物照片。

图 7 为实施例中的杂化聚合物在受到不同速率冲击后的应力-应变曲线。

图 8 为实施例中的杂化聚合物在受到不同速率冲击后的实物照片。

图 9 为实施例中的杂化聚合物进行多次再加工后的应力-应变曲线。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步的解释和说明。

实施例：

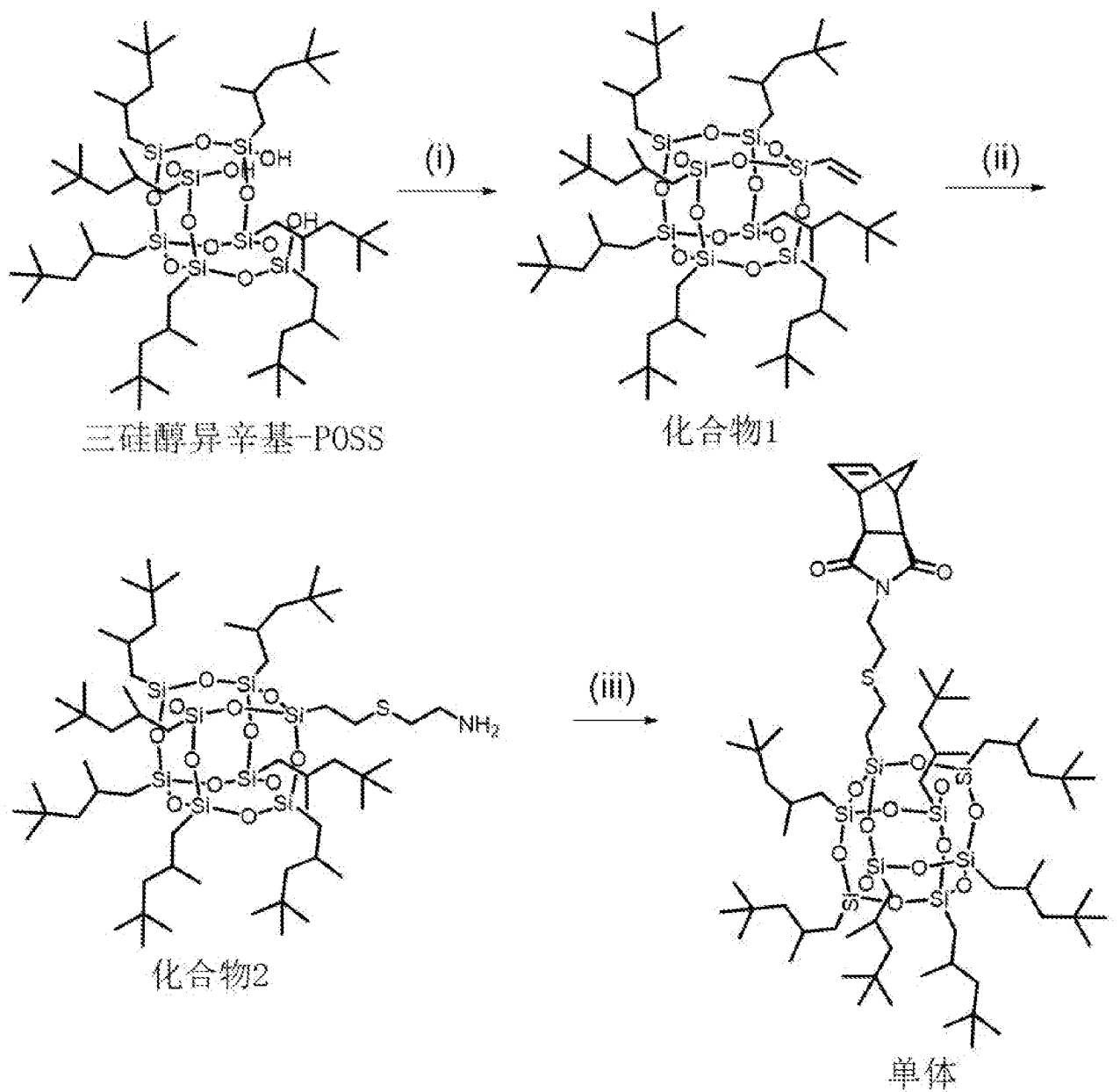
一种杂化聚合物，其制备方法包括以下步骤：

1) 将 15.0g (12.67mmol) 的三硅醇异辛基-POSS (美国 Hybrid Plastics 公司)、1.66g (16.47mmol) 的三乙胺和 150mL 的无水四氢呋喃加入容积 500mL 的反应瓶中，搅拌至固体完全溶解，置于 0℃ 的冰浴中，再将 2.65g (16.46mmol) 的乙烯基三氯硅烷用 50mL 的无水四氢呋喃分散后转移至滴液漏斗中，缓慢滴加进反应瓶中，滴加完后继续搅拌 20h，过滤，取滤液旋干得到粗产物，再利用硅胶色谱柱对粗产物进行提纯，洗脱剂为纯石油醚 (PE)，得到 9.0g 的化合物 1 (无色透明的粘稠液体，产率 57%，核磁共振氢谱图如图 1 所示)；

2) 将 9.0g 的 (7.28mmol) 的化合物 1 和 34mg (0.15mmol) 的光引发剂 Irgacure 2959 加入 80mL 的四氢呋喃中，搅拌至固体完全溶解，再将 1.66g (14.59mmol) 的巯基乙胺盐酸盐分散在 25mL 的 CH₃OH 中，再将上述两种溶液混合均匀在紫外光反应器中光照 15min，减压蒸馏除去溶剂，用浓度 1mol/L 的 NaOH 溶液洗涤 2 次，加入无水硫酸钠进行干燥，过滤，取滤液旋干，室温下真空干燥 24h，得到 7.6g 的化合物 2 (淡黄色的粘稠液体，产率 80%，核

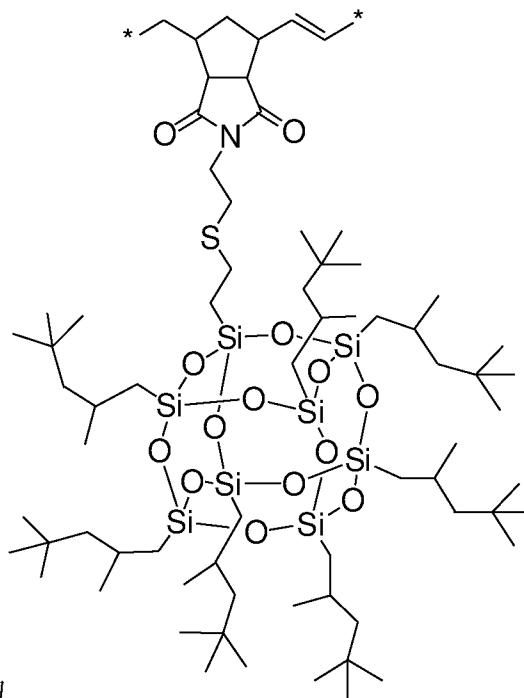
磁共振氢谱图如图 2 所示)；

3) 将 9.8g (7.46mmol) 的化合物 2 和 2.45g (14.91mmol) 的顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐加入 350mL 的甲苯中，升温至 135℃，氮气氛围下反应 36h，冷却至室温，减压蒸馏除去溶剂，得到粗产物，再利用硅胶色谱柱对粗产物进行提纯，洗脱剂为 PE:EA (95:5, v/v)，得到 7.1g 的单体 (无色透明的粘稠状液体，产率 65%，核磁共振氢谱图如图 3 所示)，单体的整个合成路线如下：



4) 将 1g 步骤 3) 的单体和 1.5mL 的无水四氢呋喃加入 Schlenk 瓶 (舒伦克瓶)，搅拌 15min，通过循环冷冻解冻进行除水除氧，在氮气氛围下加入 12mg 的 Grubbs 三代催化剂 ([1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]双(2-溴吡啶)(苯基亚甲基)二氯化钨)，继续通过循环冷冻解

冻进行除水除氧，待反应体系解冻后 25℃ 搅拌 2h，反应结束后加入 0.2mL 的乙烯基乙醚继续搅拌 0.5h 淬灭反应，加入 2.5mL 的四氢呋喃稀释反应液，将稀释后的反应液缓慢滴加到 75mL 的甲醇中使产物沉淀出来，在 11000r/min 转速下离心 5min，将离心得到的固体室温真空干燥



24h, 即得杂化聚合物, 其重复单元结构为量为 10000g/mol。

，数均分子

性能测试:

1) 本实施例中的单体和杂化聚合物的核磁共振氢谱对比图如图 4 所示, 凝胶渗透色谱 (GPC) 对比图如图 5 所示。

由图 4 可知：位于 6.3ppm 处的核磁峰在聚合反应完成之后消失，取而代之地，在 5.5ppm 处出现了一簇新的核磁信号，核磁共振氢谱的变化对应的是单体分子双键的断裂以及杂化聚合物主链上双键的形成。

由图 5 可知：与单体相比，杂化聚合物的保留时间明显减小，进一步证实了聚合反应的成功进行。

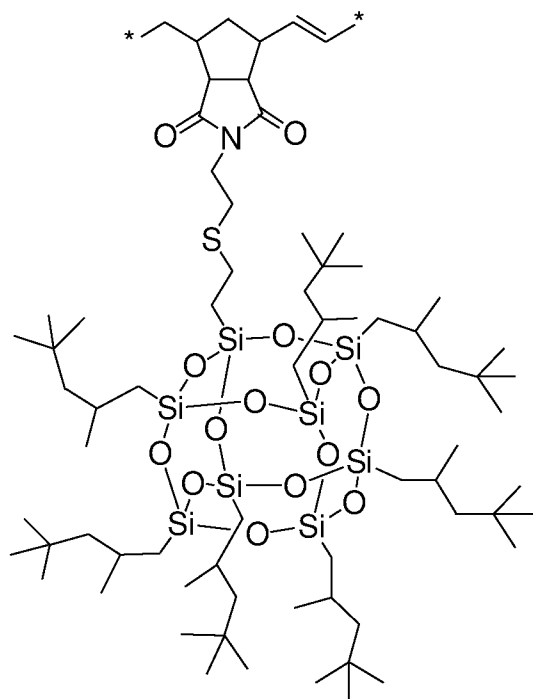
2) 采用分离式霍普金森压杆实验装置 (Split-Hopkinson pressure bar instrument, 实物照片如图 6 所示, a 为整机, b 为样品台, c 为样品台的局部放大图, d 和 e 为测试样品) 测试杂化聚合物在动态冲击条件下的力学行为, 测试得到的杂化聚合物在受到不同速率冲击后的应力-应变曲线如图 7 所示, 杂化聚合物在受到不同速率冲击后的实物照片如图 8 所示, 杂化聚合物进行多次再加工后的应力-应变曲线如图 9 所示。

由图 7~9 可知:不同应变速率下杂化聚合物展现出了优异的抗冲击能力,杂化聚合物可以抵挡住应变速率为 1000s^{-1} 的动态冲击,仅边缘部分会出现破损,中间部分的样品依然能够

保持完整，当应变率达到 1800s^{-1} 时，试件不再能够承受住如此高应变率的应力波，以至于杂化聚合物在冲击之后完全失效，样品在 1000s^{-1} 的应变速率下进行冲击后，经过简单的再加工就可以实现对样品的定量回收，回收后的样品与初始样品相比抗冲击能力无明显变化，即使在多次冲击后进行回收情况依然如此。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

1. 一种杂化聚合物，其特征在于，其重复单元结构如下：



2. 根据权利要求 1 所述的杂化聚合物，其特征在于：所述杂化聚合物的数均分子量为 10000g/mol~100000g/mol。
3. 权利要求 1 或 2 所述的杂化聚合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- 1) 进行三硅醇异辛基-POSS 和乙烯基三氯硅烷的反应，得到化合物 1；
 - 2) 进行化合物 1 和巯基乙胺盐酸盐的反应，得到化合物 2；
 - 3) 进行化合物 2 和顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐的反应，得到单体；
 - 4) 进行单体的聚合反应，即得杂化聚合物。
4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 1) 所述三硅醇异辛基-POSS、乙烯基三氯硅烷的摩尔比为 1:1.2~1:1.4。
5. 根据权利要求 3 或 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 1) 所述反应在 0℃~5℃ 下进行，反应时间为 15h~25h。
6. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 2) 所述化合物 1、巯基乙胺盐酸盐的摩尔比为 1:1.8~1:2.2。
7. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 3) 所述化合物 2、顺-5-降冰片烯-外-2,3-二甲酸酐的摩尔比为 1:1.8~1:2.2。
8. 根据权利要求 3 或 7 所述的制备方法，其特征在于：步骤 3) 所述反应在 130℃~140℃ 下进行，反应时间为 30h~40h。
9. 根据权利要求 3、4、6 和 7 中任意一项所述的制备方法，其特征在于：步骤 4) 所述聚合

反应在室温下进行，反应时间为 0.5h~2h。

10. 一种抗冲击材料，其特征在于，其组成包括权利要求 1 或 2 所述的杂化聚合物。

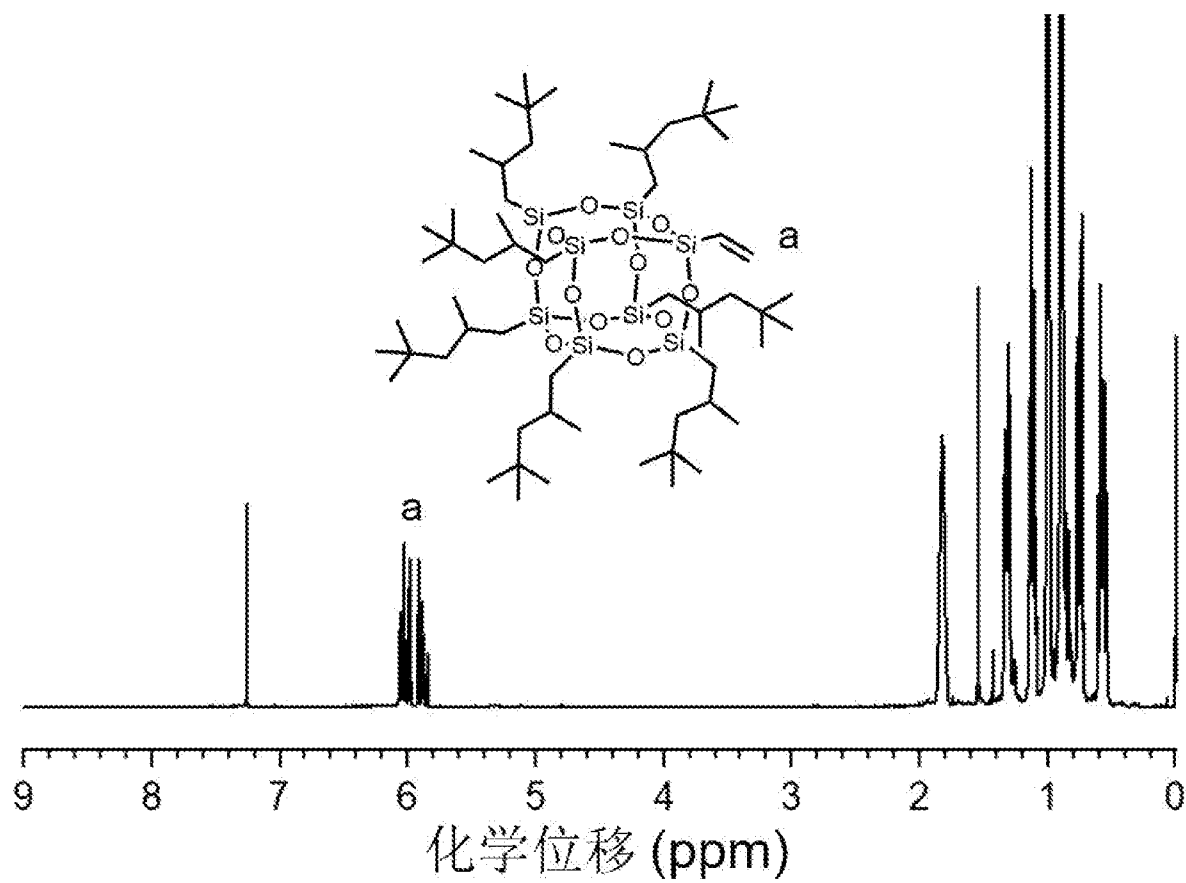


图 1

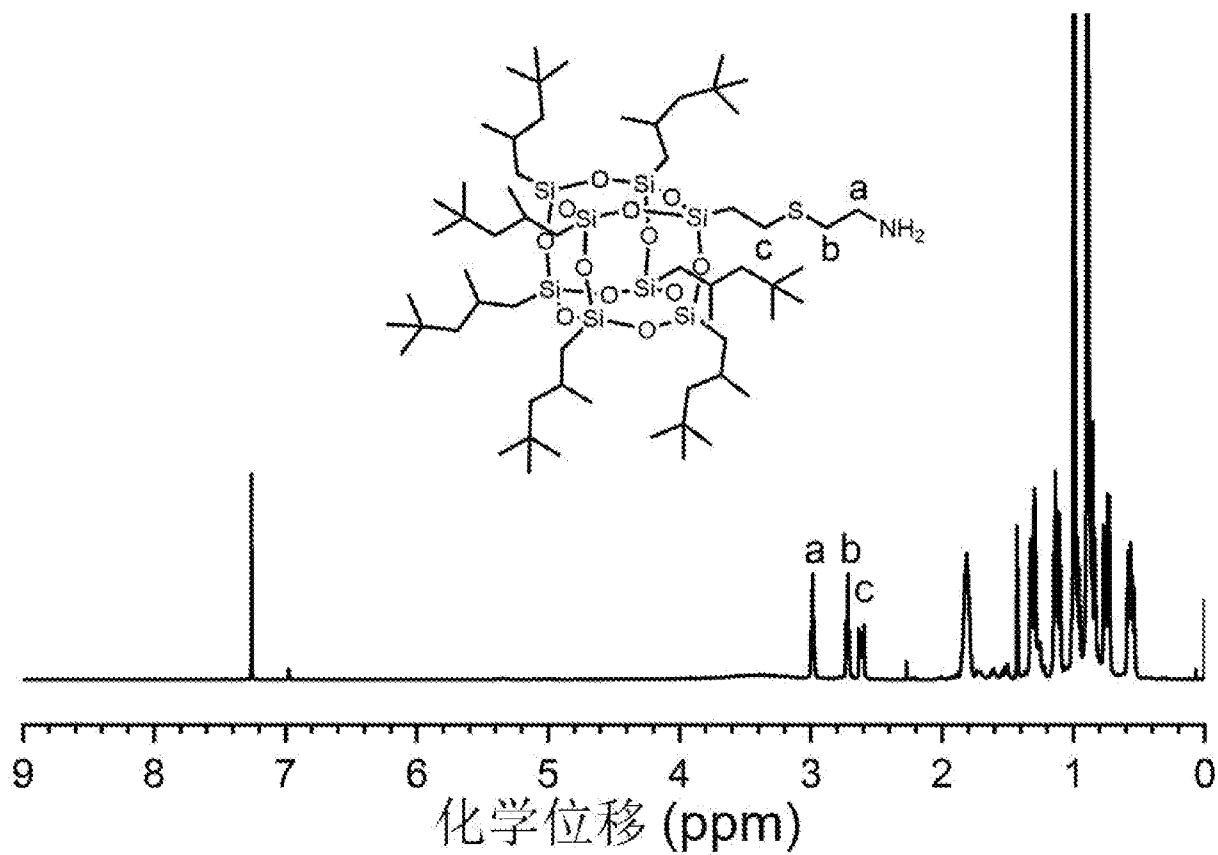


图 2

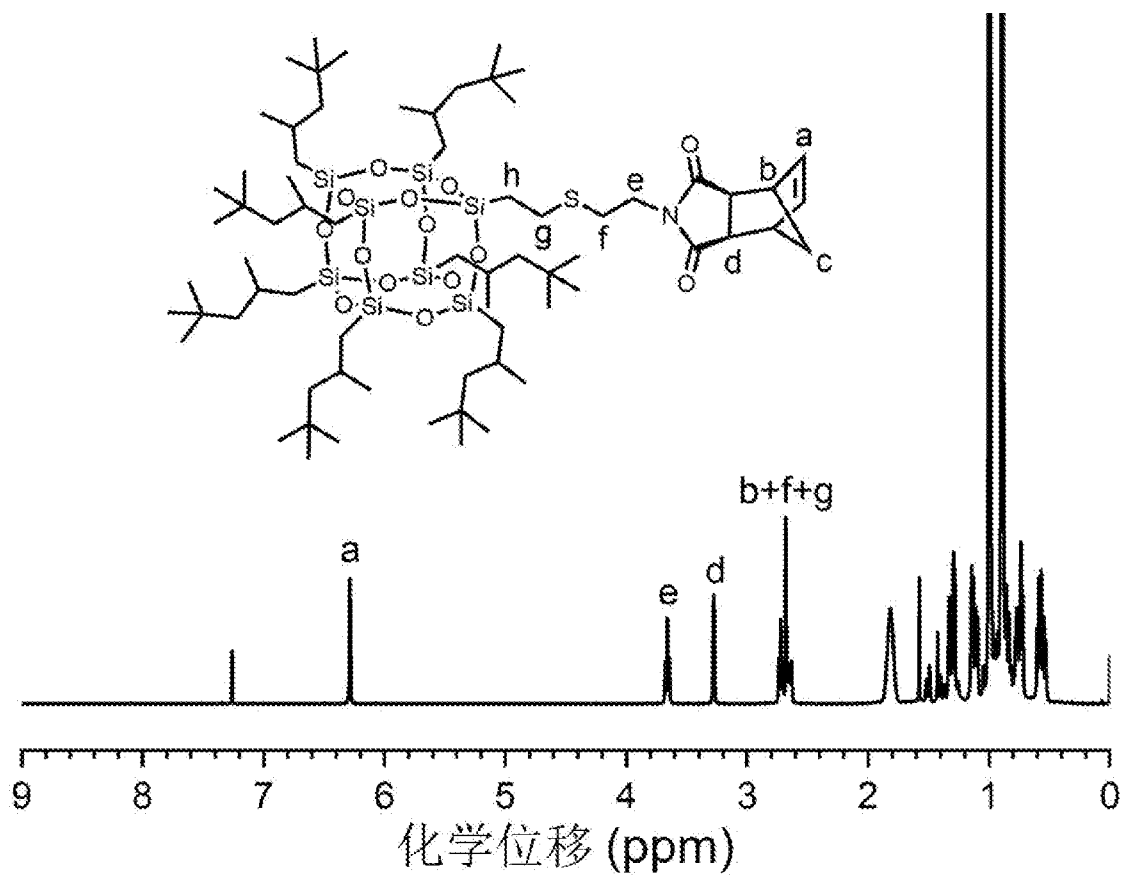


图 3

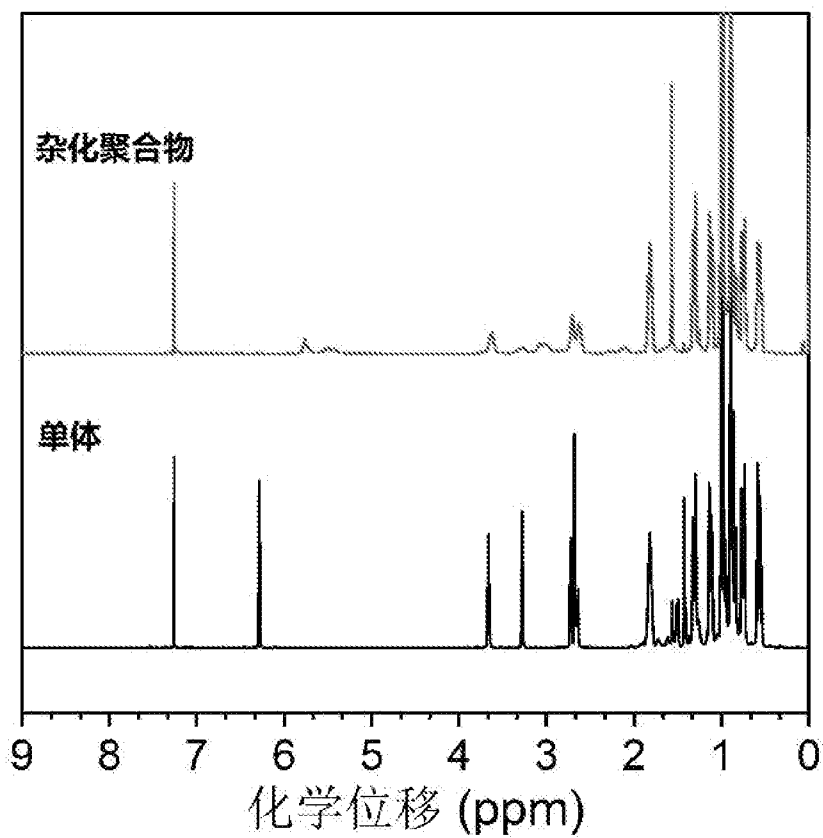


图 4

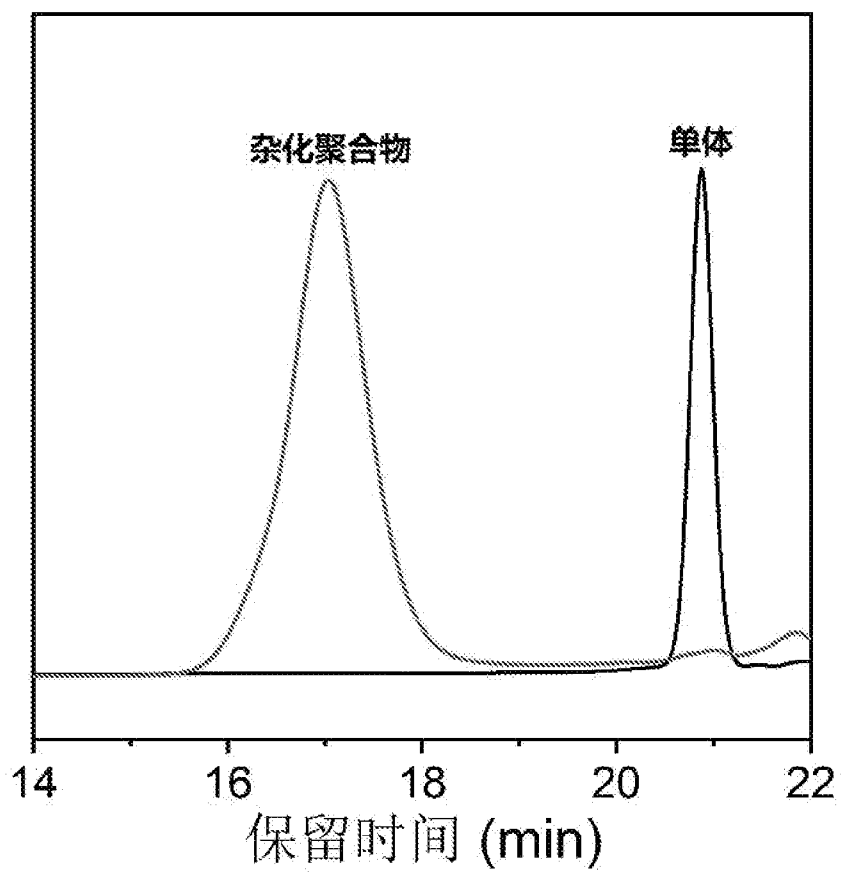


图 5

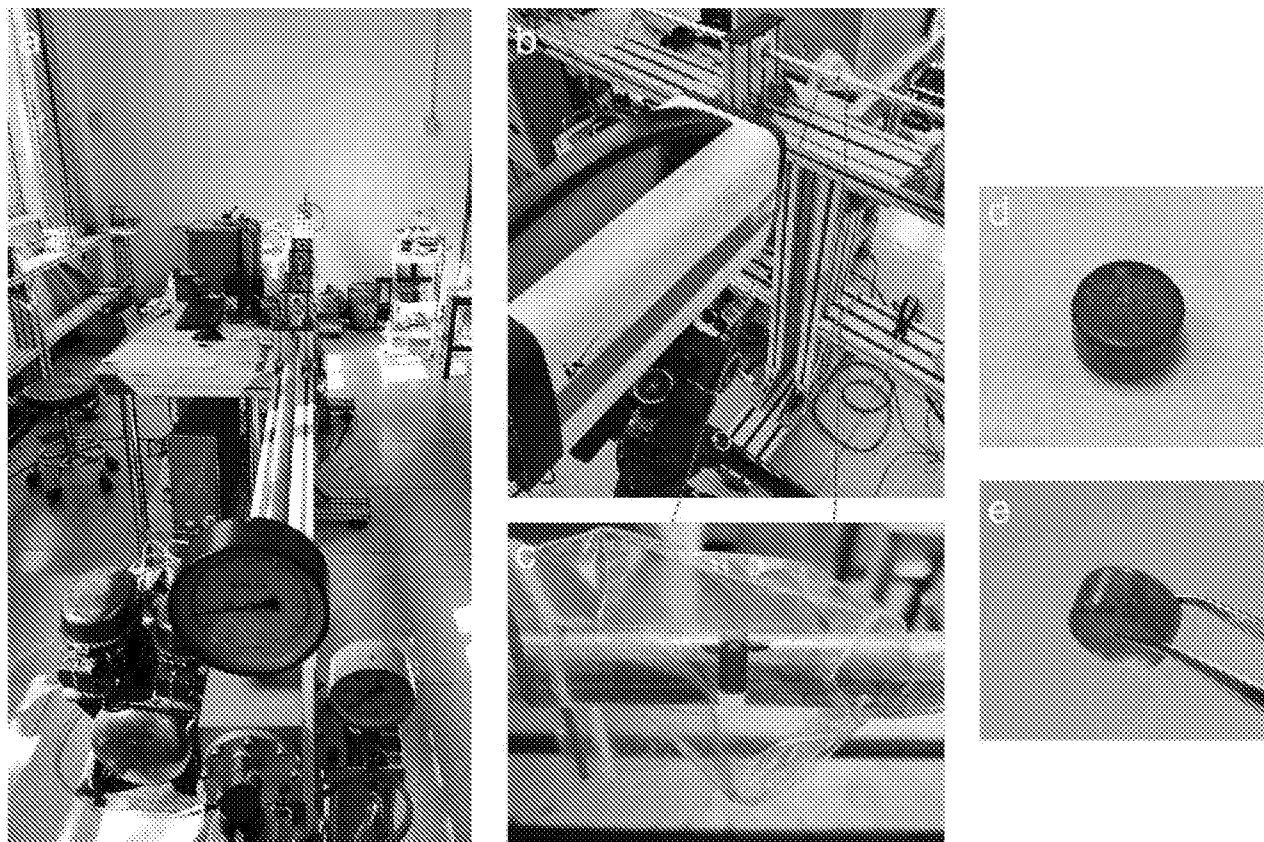


图 6

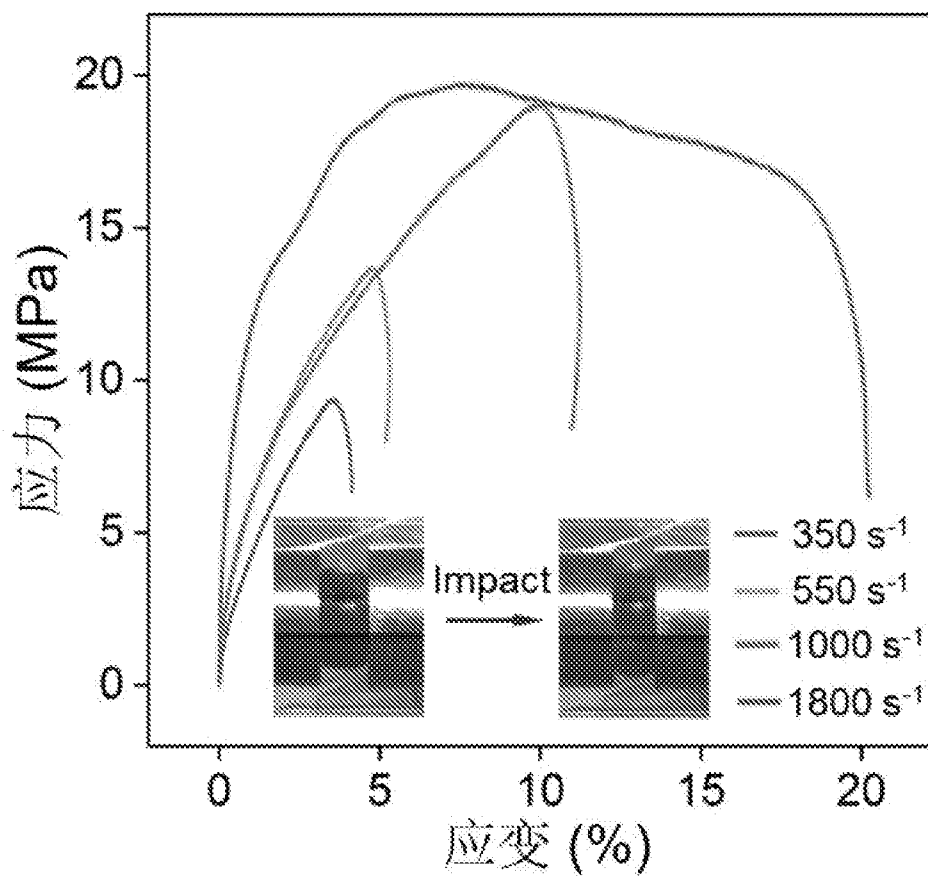


图 7

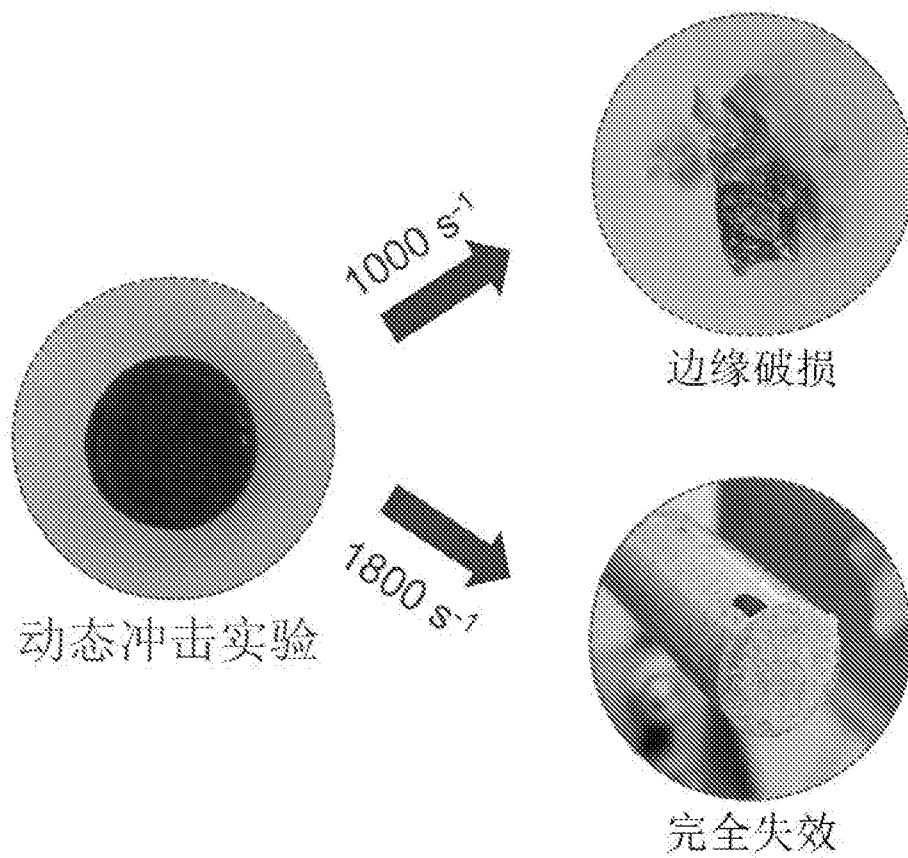


图 8

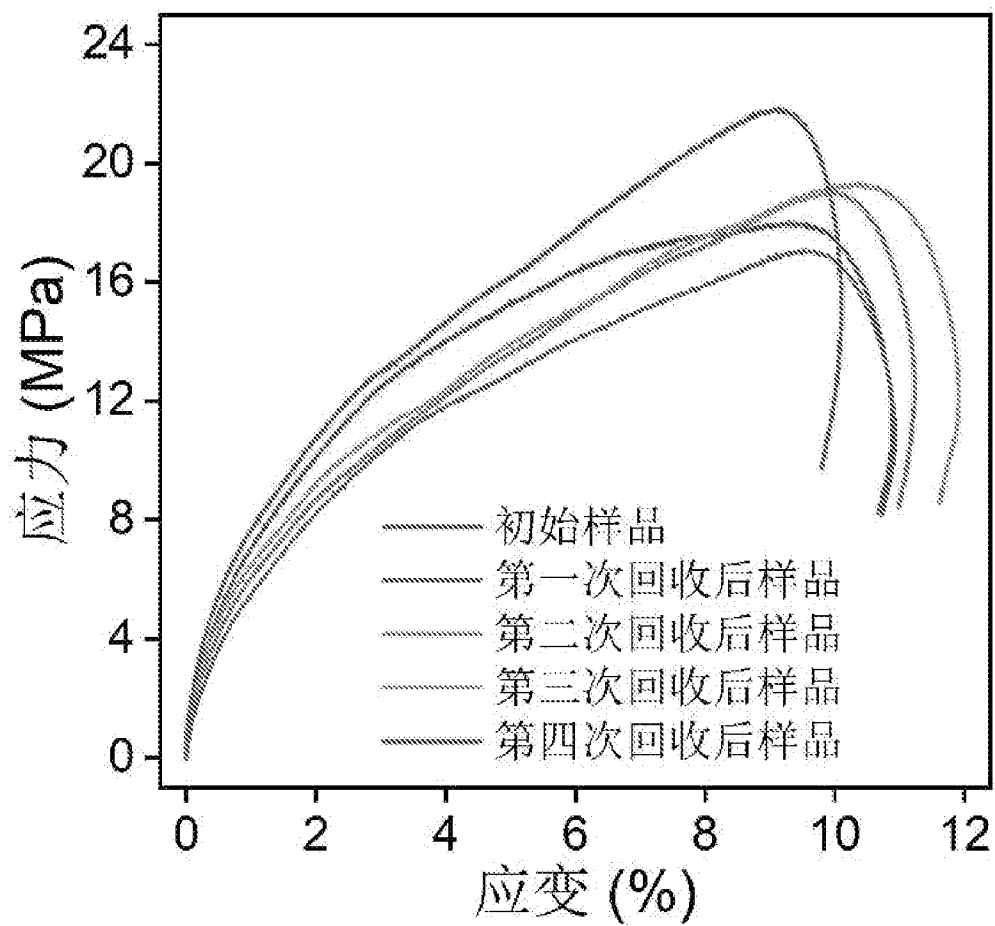


图9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/124669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12(2006.01)i; C08G 77/392(2006.01)i; C08G 77/388(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)

C08G

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; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI; ISI Web of Science; STN: 华南理工大学, 尹家福, 杨俊升, 殷盼超, POSS, 倍半硅氧烷, 乙烯基三氯硅烷, 降冰片烯, 抗冲击, silsesquioxane+, norbornene, impact, resistan+, 75-94-5, 156-57-0, 2746-19-2, 2341522-63-0, 1627864-83-8

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113372537 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 September 2021 (2021-09-10) claims 1-10	1-10
PX	Yin Jiafu et al. "Polymer Topology Reinforced Synergistic Interactions among Nanoscale Molecular Clusters for Impact Resistance with Facile Processability and Recoverability" <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , Vol. 60, No. 41, 10 August 2021 (2021-08-10), ISSN: 1433-7851, pages 22212-22218, in particular abstract, Figure 1, Support information	1-10
A	Chae Chang Geun et al. "Molecular and Kinetic Design for the Expanded Control of Molecular Weights in the Ring-opening Metathesis Polymerization of Norbornene-substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes" <i>Polymer Chemistry</i> , Vol. 9, No. 42, 14 September 2018 (2018-09-14), ISSN: 1759-9954, pages 5179-5189, in particular page 5180, left column, the last paragraph-right column, paragraph 1, Scheme 1	1-10
A	CN 103923282 A (NANKAI UNIVERSITY) 16 July 2014 (2014-07-16) entire document	1-10

☒ 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

01 December 2021

Date of mailing of the international search report

17 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/124669

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108997563 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 14 December 2018 (2018-12-14) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/124669

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	113372537	A	10 September 2021	None		
CN	103923282	A	16 July 2014	CN	103923282	B 06 April 2018
CN	108997563	A	14 December 2018	None		

A. 主题的分类 C08G 61/12(2006.01)i; C08G 77/392(2006.01)i; C08G 77/388(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) C08G 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;WOTXT;USTXT;EPTXT;CNKI;ISI Web of Science;STN; 华南理工大学, 尹家福, 杨俊升, 殷盼超, POSS, 倍半硅氧烷, 乙烯基三氯硅烷, 降冰片烯, 抗冲击, silsesquioxane+, norbornene, impact, resistan+, 75-94-5, 156-57-0, 2746-19-2, 2341522-63-0, 1627864-83-8																	
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>PX</td> <td>CN 113372537 A (华南理工大学) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>Yin Jiafu 等. "Polymer Topology Reinforced Synergistic Interactions among Nanoscale Molecular Clusters for Impact Resistance with Facile Processability and Recoverability" Angewandte Chemie International Edition, 第60卷, 第41期, 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10), ISSN: 1433-7851, 第22212-22218页, 尤其是摘要, Figure 1, Support information</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Chae Chang Geun等. "Molecular and Kinetic Design for the Expanded Control of Molecular Weights in the Ring-opening Metathesis Polymerization of Norborne-substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes" Polymer Chemistry, 第9卷, 第42期, 2018年9月14日 (2018 - 09 - 14), ISSN: 1759-9954, 第5179-5189页, 尤其是第5180页左栏最后1段-右栏第1段, Scheme 1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103923282 A (南开大学) 2014年7月16日 (2014 - 07 - 16) 全文</td> <td>1-10</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	PX	CN 113372537 A (华南理工大学) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 权利要求1-10	1-10	PX	Yin Jiafu 等. "Polymer Topology Reinforced Synergistic Interactions among Nanoscale Molecular Clusters for Impact Resistance with Facile Processability and Recoverability" Angewandte Chemie International Edition, 第60卷, 第41期, 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10), ISSN: 1433-7851, 第22212-22218页, 尤其是摘要, Figure 1, Support information	1-10	A	Chae Chang Geun等. "Molecular and Kinetic Design for the Expanded Control of Molecular Weights in the Ring-opening Metathesis Polymerization of Norborne-substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes" Polymer Chemistry, 第9卷, 第42期, 2018年9月14日 (2018 - 09 - 14), ISSN: 1759-9954, 第5179-5189页, 尤其是第5180页左栏最后1段-右栏第1段, Scheme 1	1-10	A	CN 103923282 A (南开大学) 2014年7月16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 113372537 A (华南理工大学) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 权利要求1-10	1-10															
PX	Yin Jiafu 等. "Polymer Topology Reinforced Synergistic Interactions among Nanoscale Molecular Clusters for Impact Resistance with Facile Processability and Recoverability" Angewandte Chemie International Edition, 第60卷, 第41期, 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10), ISSN: 1433-7851, 第22212-22218页, 尤其是摘要, Figure 1, Support information	1-10															
A	Chae Chang Geun等. "Molecular and Kinetic Design for the Expanded Control of Molecular Weights in the Ring-opening Metathesis Polymerization of Norborne-substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes" Polymer Chemistry, 第9卷, 第42期, 2018年9月14日 (2018 - 09 - 14), ISSN: 1759-9954, 第5179-5189页, 尤其是第5180页左栏最后1段-右栏第1段, Scheme 1	1-10															
A	CN 103923282 A (南开大学) 2014年7月16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-10															
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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													
* 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															
2021年12月1日		2021年12月17日															
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员															
中国国家知识产权局(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		项睿 电话号码 (86-512)88996911															

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
A	CN 108997563 A（上海应用技术大学）2018年12月14日（2018 - 12 - 14） 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/124669

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	113372537	A	2021年9月10日	无	
CN	103923282	A	2014年7月16日	CN 103923282	B 2018年4月6日
CN	108997563	A	2018年12月14日	无	