

(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
2021 年 4 月 1 日 (01.04.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/056858 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 210/06 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01) *C08F 224/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/125861

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 17 日 (17.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910913025.3 2019 年 9 月 25 日 (25.09.2019) CN

(71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 牛慧 (NIU, Hui); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 华哲 (HUA, Zhe); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 何宗科 (HE, Zongke); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 刘姝慧 (LIU, Shuhui); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 包卓 (BAO, Zhuo); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 大连东方专利代理有限责任公司 (DALIAN EAST PATENT AGENT LTD.); 中国辽宁省大连市西岗区黄河路 263 号 608 室, Liaoning 116011 (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, 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, 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: PROPYLENE COPOLYMER, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种丙烯共聚物及其制备方法与应用

(57) Abstract: Disclosed are a propylene copolymer, a preparation method therefor, and an application thereof. The copolymer forms a cross-linked network by means of a reaction between a furan-containing propylene copolymer and a small molecule of a coupling agent, thereby achieving a chemical bond connection between a polypropylene resin phase and an ethylene-propylene copolymer elastomer phase, fundamentally strengthening the force between the two phases, and improving the mechanical properties of a material. Meanwhile, the copolymer can achieve the decrosslinking of a material during melt processing such that the material has thermoplasticity, and after cooling, same can be crosslinked again to produce a network structure.

(57) 摘要: 本发明公开了一种丙烯共聚物及其制备方法与应用, 该共聚物由含呋喃的丙烯共聚物与偶联剂小分子之间反应形成交联网络, 从而在聚丙烯树脂相和乙丙共聚物弹性体相之间实现化学键连接, 从根本上增强两相之间的作用力, 提高材料力学性能。同时该共聚物熔融加工时可实现材料的解交联, 使材料具有热塑性; 其降温后可以再次交联产生网络结构。

WO 2021/056858 A1

一种丙烯共聚物及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及一种丙烯共聚物及其制备方法与应用，特别是一种具有热可逆交联结构的丙烯共聚物的制备方法及其作为抗冲树脂的应用。

背景技术

聚丙烯多相共聚物作为聚丙烯树脂的主要品种之一，通过在聚丙烯基体中分散具有弹性体性质的乙烯/ α -烯烃共聚物，从而克服均聚聚丙烯树脂在韧性（尤其是低温韧性）的不足，大大拓宽了聚丙烯树脂的应用范围。在反应釜内连续进行多级的丙烯聚合和乙烯/ α -烯烃共聚，已经成为目前制备聚丙烯多相共聚物的趋势：首先在第一级反应釜中合成等规聚丙烯树脂基体，然后将生成的聚丙烯转移到第二级反应釜中继续进行乙烯与丙烯（或者乙烯与其它 α -烯烃）的共聚合反应，合成具有橡胶性质的共聚物并实现其在聚丙烯树脂基体中的原位分散，为聚丙烯树脂提供韧性。其增韧机理是：这种丙烯共聚物中的橡胶相可以吸收或部分吸收断裂处的冲击能量，进而提高材料的整体冲击强度。影响其增韧效果的主要因素包括三方面：（1）橡胶相含量：专利 US 3,627,852 中提到，这种橡胶相只有达到一定含量，才能起到明显的增韧效果。（2）橡胶相的分散尺寸和均匀性：橡胶相一般是作为分散相分布于聚丙烯树脂的基体中，当分散相的尺度在 $1\mu\text{m}$ 左右时，橡胶相能够起到良好的增韧聚丙烯的作用（*Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60, 1391-1403），太大或太小尺度的分散相都将不利于材料性能的提高。然而，聚烯烃本身的非极性特点，使得两相之间的作用力很弱，加之两相之间又无化学键接，随着热处理时间或次数的增加，相分离将逐渐发展，分散相（弹性体共聚物）容易出现大尺度的聚集。中科院化学所董金勇等人通过将橡胶相在聚合时交联（*Polymer*, 2016, 85, 10-18），获得橡胶相尺度稳定的抗冲聚丙烯共聚物，

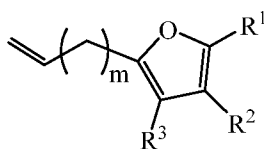
解决了加工过程中相分离逐渐发展、橡胶相发生聚集的问题。(3) 橡胶相与树脂基体相的相互作用力大小(即相容性): 增强两相之间的相互作用对抑制相分离、提高材料性能十分关键, 目前人们通过在聚合过程中引入具有嵌段结构的乙烯/丙烯共聚物, 从而改善两相之间的相容性, 但是由于两相之间没有化学键作用, 改善效果十分有限。

呋喃/马来酰亚胺之间的 Diels-Alder (D-A) 反应([4+2]环化反应) 具有原料易得、易发生逆向 D-A 反应(rD-A) 的特点, 在常温或者加热条件下(60℃左右) 呋喃/马来酰亚胺之间发生 D-A 反应, 在 120℃左右发生 rD-A 反应, 是制备高性能材料的一种有效途径。如果利用该反应实现树脂相和橡胶相的化学键接, 就能够从根本上解决两相之间相容性差的问题, 获得性能优异的抗冲聚合物材料; 同时, 由于该化学键可在 120℃断裂, 从而满足材料熔融加工的需求, 加工成型后冷却时又可实现化学键接, 从而获得功能性新材料。

发明内容

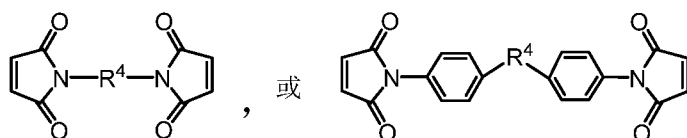
本发明提供一种新型丙烯共聚物, 该共聚物中: 丙烯质量含量为 49~95%, 乙烯质量含量为 3~49%, 呋喃取代烯烃单体质量含量为 1~30%, 偶联剂质量含量 0.1~30%。

其中, 所述呋喃取代烯烃单体具有如下结构:



其中, R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或者不同, 且各自独立的选自氢、甲基、乙基、异丙基; m 为 1~12 之间的整数。

所述偶联剂为两端含有马来酰亚胺取代基的脂肪族或芳香族烃类, 具有如下结构:



其中, R^4 选自含 1~20 个碳的烷基。

本发明的另一目的在于提供上述丙烯共聚物的制备方法，具体步骤如下：

1) 聚丙烯树脂的制备：将 Ziegler-Natta 催化剂、助催化剂、丙烯与呋喃取代烯烃单体混合进行聚合反应；

2) 乙丙共聚物弹性体的制备：在所述步骤 1) 反应完毕后，将残留的丙烯放空，向步骤 1) 的反应体系中通入乙烯、丙烯和呋喃取代烯烃单体组成的混合物进行聚合反应；

3) 聚合物的偶联反应：在所述步骤 2) 反应完毕后，将聚合产物与偶联剂混合得到预混合原料，加入到挤出设备中，进行熔融挤出得到所述丙烯共聚物；

进一步地，上述技术方案中，步骤 1) 中所述 Ziegler-Natta 催化剂的用量为所述丙烯质量的 0.0005~0.1%，优选 0.001~0.01%；所述呋喃取代烯烃单体的用量为所述丙烯质量的 0.1~5%，优选 0.5~2%；

进一步地，上述技术方案中，步骤 1) 中所述反应温度为-20~120℃，优选 50~90℃；反应时间为 0.1~10 小时，优选 0.5~3 小时；反应压力为 0.01~6MPa，优选 0.1~4MPa；

进一步地，上述技术方案中，在所述步骤 1) 所述聚合反应之前，向反应体系中加入氢气；所述氢气的加入量为所述丙烯重量的 0.01~0.5%，优选 0.01~0.2%；

进一步地，上述技术方案中，步骤 1) 中所述 Ziegler-Natta 催化剂包括如下组分 I 至组分 III；

组分 I：Ti 的氯化物，其中，Ti 元素在所述 Ziegler-Natta 催化剂中的重量百分含量为 0.5~10 %；其中，所述 Ti 的氯化物选自 TiCl₃、TiCl₄、TiOCl₃ 中的至少一种；

组分 II：氯化镁，其中，金属元素 Mg 在所述 Ziegler-Natta 催化剂中的重量百分含量为 5-25%；

组分 III：内给电子体，所述内给电子体在所述 Ziegler-Natta 催化剂中的重量百分

含量为 1-30 %；其中，所述内给电子体包括丁二酸二乙酯、己二酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、琥珀酸酯、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷或 9,9-二(甲氧基甲基)芴。

进一步地，上述技术方案中，在步骤 1) 所述聚合反应之前，向反应体系中加入助催化剂；所述助催化剂为烷基铝或烷基铝氧烷中的一种；

其中，所述烷基铝为三烷基铝或由三烷基铝与卤代烷基铝或多卤代烷基铝组成的混合物，其中，所述三烷基铝优选三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝和三烷基铝中的至少一种，所述卤代烷基铝优选 AlEt_2Cl ；所述多卤代烷基铝优选 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ；所述烷基铝氧烷优选甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷中的至少一种；

所述助催化剂的添加量以 Al 与所述 Ziegler-Natta 催化剂中的 Ti 的摩尔比计，分别为 Al: Ti=10~20000，优选 100~10000。

进一步地，上述技术方案中，在步骤 1) 所述聚合反应之前，向反应体系中加入外给电子体；

所述外给电子体与所述内给电子体相同或不同；所述外给电子体与所述内给电子体不同时，所述外给电子体为结构如 $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 所示的化合物，其中， R_1 和 R_2 均为碳原子数为 1~18 的烷基、碳原子数为 3~18 的环烷基或碳原子数为 6~18 的芳基，R 为碳原子数为 1~5 的烷基；

进一步地，上述技术方案中，所述外给电子体优选四甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三乙氧基乙基硅烷、二环戊氧基二乙基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷中的至少一种；

进一步地，上述技术方案中，所述外给电子体的用量为所述 Ziegler-Natta 催化剂中金属 Ti 元素摩尔用量的 0.01~100 倍，优选 1~50 倍。

进一步地，上述技术方案中，步骤 2) 中所述乙烯的加入量为步骤 1) 中所述丙烯

加入质量的 1~100%，优选 10~40%；步骤 2) 中所述丙烯的加入量为步骤 1) 中所述丙烯加入质量的 1~100%，优选 10~40%；步骤 2) 中所述呋喃取代烯烃的加入量为步骤 2) 中所述乙烯和丙烯加入总质量的 1~40%，优选 5~20%；

进一步地，上述技术方案中，步骤 2) 中所述反应温度为-20~120℃，优选为 45~95℃；反应时间为 0.1~10 小时，优选 0.5~4 小时；反应压力为 0.01~6MPa，优选 0.1~4MPa；

进一步地，上述技术方案中，所述步骤 2) 的聚合反应之前，向反应体系中加入氢气；所述氢气的加入量为所述乙烯和 α -烯烃单体总重的 0.001~5%，优选 0.005%~1%，更优选 0.02%~0.15%。

进一步地，上述技术方案中，步骤 3) 中所述偶联剂加入量为步骤 2) 产物质量的 0.1~40%，优选 1~10%；

进一步地，上述技术方案中，步骤 3) 中所述聚合产物与偶联剂的混合物进行熔融挤出的温度为 160~250℃，优选 180~230℃。

本发明所述的丙烯共聚物，是一种具有可逆交联网络结构的材料：偶联剂的作用是在步骤 1) 制备的聚丙烯树脂和步骤 2) 制备的乙丙共聚物弹性体之间实现化学键连接，形成交联网络结构，从根本上增强两相之间的作用力；利用 D-A 反应的热可逆性，将共聚物加热至 120℃ 以上时可实现材料的解交联，使材料具有热塑性；其降温至 60℃ 以下时可以再次交联产生网络结构，使材料力学性能增强。

本发明还提供了一种丙烯共聚物在作为抗冲聚合物树脂材料中的应用。

附图说明

图 1 为对比例 3、实施例 7 的产物的核磁氢谱谱图对比。

图 2 为对比例 3、实施例 7 的产物的红外光谱谱图对比。

图 3 为对比例 4、实施例 3 的产物的断面经过己烷刻蚀前后的扫描电镜照片对比。

具体实施方式

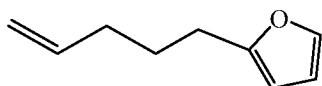
本发明提出以下实施例作为进一步的说明，但并非限制本发明权利要求保护的范围。本发明对比例及实施例所用含呋喃取代基的烯烃单体 A、含呋喃取代基的烯烃单体 B、偶联剂 C 和偶联剂 D 通过以下途径或方式获得。

含呋喃取代基的烯烃单体：

含呋喃取代基的烯烃单体可以购自商品，也可以直接合成。对于合成的含呋喃取代基的烯烃单体，本申请提供一种常规合成方法，并非对含呋喃取代基的烯烃单体的限定。

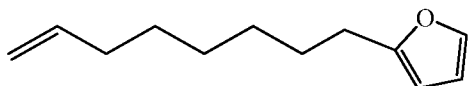
(1) 含呋喃取代基的烯烃单体 A：

将正丁基锂溶液（90 mmol）在-78℃加入到溶解有 147 mmol 呋喃的 50 mL 无水四氢呋喃中，升温至室温反应 4 小时，再降温至-78℃，将 126 mmol 的 5-溴-1-戊烯溶解在 20 mL 无水四氢呋喃中，逐滴加入到反应体系中，室温下搅拌过夜。将反应溶液倒入冰水中，用乙酸乙酯萃取，无水 MgSO_4 干燥，减压蒸馏除去溶剂和未反应的 5-溴-1-戊烯，得到产物呋喃戊烯 A。结构式为：



(2) 含呋喃取代基的烯烃单体 B：

将正丁基锂溶液（44 mmol）在-78℃加入到溶解有 73.5 mmol 呋喃的 20 mL 无水四氢呋喃中，升温至室温反应 4 小时，再降温至-78℃，将 68 mmol 的 8-溴-1-辛烯溶解在 10 mL 无水四氢呋喃中，逐滴加入到反应体系中，室温下搅拌过夜。将反应溶液倒入冰水中，用乙酸乙酯萃取，无水 MgSO_4 干燥，减压蒸馏除去溶剂和未反应的 8-溴-1-辛烯，得到产物呋喃辛烯 B。结构式为：

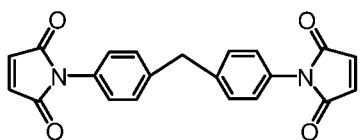


偶联剂：

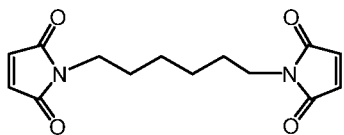
偶联剂可以购自商品，也可以直接合成。对于合成两端含有马来酰亚胺的偶联剂，本申请提供一种常规合成方法，并非对偶联剂结构的限定。

(1) 偶联剂 C：

市售商品：购自安耐吉化学公司，CAS 号：13676-54-5。

**(2) 偶联剂 D：**

合成方法：将 10g 咪喃保护的马来酸酐与 7 mL 三乙胺溶于 60 mL 甲醇，冰水浴滴加入溶于 40 mL 甲醇的己二胺 2.92 g。氮气保护下 70~80℃加热回流 48 小时。将产物过滤干燥，加入少量甲苯（30~50 mL）于 120℃加热回流 48 小时。减压蒸馏除去溶剂，得到产物 D。结构如下图所示：

**对比例 1**

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，氢气 0.1 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g，三乙基铝 0.36 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 120 min，得到聚丙烯产物 1524 g。产物结构与性能见表 1。

对比例 2

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，氢气 0.1 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g，三乙基铝 0.36 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 850 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1

MPa, 升温至 80℃, 反应 40 min, 最终得到产物 1040 g。

得到的产物中, 乙烯质量含量为 11.5 %, 丙烯质量含量为 88.5%。产物结构与性能见表 1。

其核磁氢谱图如附图 1 所示。

对比例 3

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯, 氢气 0.25 MPa, 30℃下依次加入二苯二甲氧基硅烷 0.076 g, 三乙基铝 0.36 g, Ziegler-Natta 催化剂 60 mg, 升温至 75℃, 反应 60 min。得到聚丙烯 990 g。

将反应釜中残留的丙烯放空, 再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气, 氢气 0.15 MPa, 升温至 80℃, 反应 40 min, 最终得到聚合产物 1370 g。

得到的产物中, 乙烯质量含量为 18.0%, 丙烯质量含量为 82.0%。产物结构与性能见表 1。产物结构与性能见表 1。

对比例 4

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯, 10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A, 氢气 0.1 MPa, 30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g, 三乙基铝 0.36 g, Ziegler-Natta 催化剂 60 mg, 升温至 75℃, 反应 60 min。得到聚丙烯 780 g。

将反应釜中残留的丙烯放空, 加入 20 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A, 再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气, 氢气 0.1 MPa, 升温至 80℃, 反应 40 min, 最终得到产物 950 g。

得到的产物中, 乙烯质量含量为 11.8 %, 丙烯质量含量为 86.1%, 单体 A 质量含量为 2.1%。产物结构与性能见表 1。

其核磁氢谱图如附图 2 所示。

实施例 1

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.1 MPa，30℃ 下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g，三乙基铝 0.36 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 780 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 20 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚合产物 950 g。

将聚合产物 950 g 与 50 g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机（倍隆科亚南京机械有限公司）中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 11.2%，丙烯质量含量为 81.8%，单体 A 质量含量为 2.0%，偶联剂 C 质量含量 5.0%。产物结构与性能见表 1。

其核磁氢谱图如附图 3 所示。

实施例 2

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.1 MPa，30℃ 下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.080 g，三乙基铝 0.45 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 780 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 40 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚合产物 985 g。

将聚合产物 985 g 与 90 g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 14.8%，丙烯质量含量为 73.2%，单体 A 质量含

量为 3.6%，偶联剂 C 质量含量 8.4%。产物结构与性能见表 1。

实施例 3

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.1 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g，三乙基铝 0.36 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 780 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 20 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚合产物 950 g。

将聚合产物 950 g 与 75 g 偶联剂 D 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 10.4%，丙烯质量含量为 80.3%，单体 A 质量含量为 2.0%，偶联剂 D 质量含量 7.3%。产物结构与性能见表 1。

实施例 4

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.1 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g，三乙基铝 0.36 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 90 min。得到聚丙烯 1120 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 20 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 30 min，最终得到聚合产物 1250 g。

将聚合产物 1250 g 与 40 g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 6.7 %，丙烯质量含量为 88.8%，单体 A 质量含量为 1.4%，偶联剂 C 质量含量 3.1%。产物结构与性能见表 1。

实施例 5

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.1 MPa，30℃ 下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.080 g，三乙基铝 0.45 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 780 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 80 g 含呋喃取代基的烯烃单体 B，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 60 min，最终得到聚合产物 1210 g。

将聚合产物 1210 g 与 120 g 偶联剂 D 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 21.0 %，丙烯质量含量为 65.6%，单体 A 质量含量为 0.5%，单体 B 质量含量为 3.9%，偶联剂 D 质量含量 9.0%。产物结构与性能见表 1。

实施例 6

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，15 g 含呋喃取代基的烯烃单体 B，氢气 0.1 MPa，30℃ 下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.080 g，三乙基铝 0.45 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 900 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 100 g 含呋喃取代基的烯烃单体 B，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 60 min，最终得到聚合产物 1250 g。

将聚合产物 1250 g 与 100 g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔

融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 17.6%，丙烯质量含量为 69.5%，单体 B 质量含量为 5.5%，偶联剂 C 质量含量 7.4%。产物结构与性能见表 1。

实施例 7

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.2 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.070 g，三异丁基铝 0.45 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 880 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 40 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.075 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚合产物 1220 g。

将聚合产物 1220 g 与 50 g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 16.1%，丙烯质量含量为 77.4%，单体 A 质量含量为 2.6%，偶联剂 C 质量含量 3.9%。产物结构与性能见表 1。

实施例 8

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.25 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.070 g，三异丁基铝 0.45 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 980 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 40 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 300 g 乙烯和 300 g 丙烯的混合气，氢气 0.15 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚合产物 1350 g。

将聚合产物 1350 g 与 60 g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 15.7%，丙烯质量含量为 78.1%，单体 A 质量含量为 1.9%，偶联剂 C 质量含量 4.3%。产物结构与性能见表 1。

实施例 9

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，90 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.25 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.070 g，三异丁基铝 0.80 g，Ziegler-Natta 催化剂 80 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 980 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 200 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 400 g 乙烯和 400 g 丙烯的混合气，氢气 0.15 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚合产物 1220 g。

将聚合产物 1220 g 与 250g 偶联剂 C 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 10.6%，丙烯质量含量为 56.6%，单体 A 质量含量为 15.8%，偶联剂 C 质量含量 17.0%。产物结构与性能见表 1。

实施例 10

在 10 L 的聚合反应釜中加入 2 kg 液态丙烯，10 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，氢气 0.1 MPa，30℃下依次加入二苯基二甲氧基硅烷 0.076 g，三乙基铝 0.36 g，Ziegler-Natta 催化剂 60 mg，升温至 75℃，反应 60 min。得到聚丙烯 780 g。

将反应釜中残留的丙烯放空，加入 20 g 含呋喃取代基的烯烃单体 A，再通入 400 g 乙烯和 200 g 丙烯的混合气，氢气 0.1 MPa，升温至 80℃，反应 40 min，最终得到聚

合产物 1070 g。

将聚合产物 1070 g 与 75 g 偶联剂 D 混合后加入到 35 型双螺杆挤出机中进行熔融，挤出机的熔融段温度为 160℃，熔体输送段温度为 200℃，出料口温度为 180℃，挤出产物经过循环水浴冷却和切粒，得到目标产物。

得到的产物中，乙烯质量含量为 19.8%，丙烯质量含量为 71.9%，单体 A 质量含量为 1.7%，偶联剂 D 质量含量 6.6%。产物结构与性能见表 1。

表 1 聚合物组成和性能

产物	质量组成 (wt%)				熔融指数 (g/10min)	二甲 苯可 溶物 (wt%)	己烷可 溶物 (wt%)	23℃悬 臂梁缺 口冲击 强度 (kJ/m ²)	-30℃悬 臂梁缺 口冲击 强度 (kJ/m ²)	弯曲 模量 (MPa)
	丙烯	乙烯	呋喃烯 烃	偶联剂						
对比例 1	100	0	0	0	12	1.9	0.8	2.1	-	1330
对比例 2	88.5	11.5	0	0	10	18.3	17.5	36.5	4.1	880
对比例 3	82.0	18.0	0	0	35	27.7	25.9	31.2	2.5	633
对比例 4	86.1	11.8	2.1 (A)	0	10	17.9	17.2	38.5	4.8	810
实施例 1	81.8	11.2	2.0 (A)	5.0 (C)	10	17.9	0.9	42.8	7.8	970
实施例 2	73.2	14.8	3.6 (A)	8.4 (C)	12	20.8	0.7	45.6	10.9	954
实施例 3	80.3	10.4	2.0 (A)	7.3 (D)	10	17.9	0.5	未断 ^a	25.9	1085
实施例 4	88.8	6.7	1.4 (A)	3.1 (C)	14	11.6	1.8	40.5	6.6	1266
实施例 5	65.6	21.0	0.5 (A), 3.9 (B)	9.0 (D)	8	35.5	0.5	未断	未断	1385
实施例 6	69.5	17.6	5.5 (B)	7.4 (C)	11	28.0	0.7	未断	未断	1350
实施例 7	77.4	16.1	2.6 (A)	3.9 (C)	19	27.9	2.0	未断	未断	1295
实施例 8	78.1	15.7	1.9 (A)	4.3 (C)	36	27.4	2.6	未断	未断	1110
实施例 9	56.6	10.6	15.8 (A)	17.0 (C)	33	21.3	0.1	未断	未断	1510
实施例 10	71.9	19.8	1.7 (A)	6.6 (C)	12	27.1	1.8	41.5	15.4	1050

注 a: 未断指在该冲击测试条件下，试样没有完全断裂。

表 1 列出了丙烯共聚物的性能数据。其中二甲苯可溶物代表共聚物中的乙丙共聚物弹性体真实含量，己烷可溶物代表与聚丙烯树脂之间没有化学键连接的乙丙共聚物弹性体的含量。

首先，与对比例相比，由于本发明的共聚物中加入了呋喃烯烃和偶联剂，使制备的聚丙烯树脂和制备的乙丙共聚物弹性体之间实现化学键连接，形成交联网络结构，

这可以从产物中未进行化学键链接的乙丙共聚物含量（沸腾己烷可溶物）显著低于乙丙共聚物总含量（二甲苯可溶物）得到证实：在对比例 2、对比例 3 和对比例 4 中，由于制备的聚丙烯树脂和制备的乙丙共聚物弹性体之间没有化学键链接，沸腾己烷可溶物含量接近乙丙共聚物总含量（二甲苯可溶物）；对比例 4 和实施例 3 的断面刻蚀照片（如附图 3 所示）也可得出同样的结论，即对比例 4 中的乙丙共聚物弹性体可以被己烷溶出形成大量孔洞，而实施例 3 中的乙丙共聚物弹性体则基本没有溶出。上述结果证明本发明制备的丙烯共聚物是一种具有交联网络结构的新型丙烯共聚物，并且由于两相之间的化学链接（从附图 2 的红外光谱可观察到交联键的形成），从根本上增强两相之间的作用力，最终使材料的性能得到明显提升。

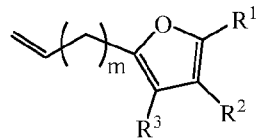
其次，本发明的共聚物具有热可逆的交联结构，即在熔融加工状态下交联网络可以发生解交联（利用呋喃和马来酰亚胺基团之间的热可逆 Diels-Alder 反应），使材料具有热塑性，能够实现反复加工。所有实施例样品均可以进行熔融指数测定，表面该材料具有热塑性；同时，比较对比例 3 和实施例 8 的结果可以看出，两种共聚物的熔融指数相近（即加工性能相近），但实施例 8 的性能显著优于对比例 3，这表明本发明制备的丙烯共聚物在加工成型后降温至通常使用条件，可以再次产生交联网络结构，大大提高材料的性能。

综上，本发明所述的丙烯共聚物，是一种具有可逆交联网络结构的新型材料，其具有加工时解交联、易加工，而成型后交联形成、高性能的显著特点。

16 权 利 要 求 书

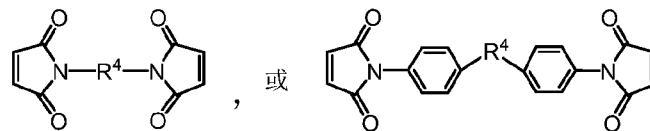
1、一种丙烯共聚物，其特征在于：所述丙烯共聚物中，丙烯质量含量为 49~95%，乙烯质量含量为 3~49%，呋喃取代烯烃单体质量含量为 1~30%，偶联剂质量含量 0.1~30%。

2、根据权利要求 1 所述的丙烯共聚物，其特征在于：所述呋喃取代烯烃单体具有如下结构：



其中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或者不同， R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立的选自氢、甲基、乙基、异丙基； m 为 1~12 之间的整数。

3、根据权利要求 1 所述的丙烯共聚物，其特征在于：所述偶联剂为两端含有马来酰亚胺取代基的脂肪族或芳香族烃类，具有如下结构：



其中， R^4 选自含 1~20 个碳的烷基。

4、权利要求 1-3 任一项所述丙烯共聚物的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

1) 将 Ziegler-Natta 催化剂、助催化剂、丙烯与呋喃取代烯烃单体混合进行聚合反应；

2) 在所述步骤 1) 反应完毕后，将残留的丙烯放空，向步骤 1) 的反应体系中通入乙烯、丙烯和呋喃取代烯烃单体组成的混合物进行聚合反应；

3) 在所述步骤 2) 反应完毕后，将聚合产物与偶联剂混合得到预混合原料，加入到挤出设备中，进行熔融挤出得到所述丙烯共聚物。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：

所述步骤 1) 中 Ziegler-Natta 催化剂的用量为丙烯质量的 0.0005~0.1%，呋喃取代烯烃单体的用量为丙烯质量的 0.1~5%；所述步骤 1) 的聚合反应的反应温度为-20~120℃；反应时间为 0.1~10 小时；反应压力为 0.01~6MPa；

所述步骤 2) 中，聚合反应中乙烯的加入量为步骤 1) 中所述丙烯加入质量的 1~100%；步骤 2) 中丙烯的加入量为步骤 1) 中所述丙烯加入质量的 1~100%；呋喃取代烯烃的加入量为步骤 2) 中所述乙烯和丙烯加入总质量的 1~40%；所述步骤 2) 中的聚合反应温度为-20~120℃；聚合反应时间为 0.1~10 小时；聚合反应压力为 0.01~6MPa；

所述步骤 3) 中偶联剂加入量为步骤 2) 产物质量的 0.1~40%；所述步骤 3) 中熔融挤出的温度为 160~250℃。

6、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：在步骤 1) 所述聚合反应之前，向反应体系中加入氢气；所述氢气的加入量为步骤 1) 所述丙烯重量的 0.01~0.5%；

在步骤 2) 所述聚合反应之前，向反应体系中加入氢气；所述氢气的加入量为所述乙烯和 α -烯烃单体总重的 0.001~5%。

7、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：所述 Ziegler-Natta 催化剂包括如下组分 I 至组分 III；

组分 I：Ti 的氯化物，其中，Ti 元素在所述 Ziegler-Natta 催化剂中的重量百分含量为 0.5~10 %；其中，所述 Ti 的氯化物选自 TiCl_3 、 TiCl_4 、 TiOCl_3 中的至少一种；

组分 II：氯化镁，其中，金属元素 Mg 在所述 Ziegler-Natta 催化剂中的重量百分含量为 5~25%；

组分 III：内给电子体，所述内给电子体在所述 Ziegler-Natta 催化剂中的重量百分含量为 1~30 %；其中，所述内给电子体包括丁二酸二乙酯、己二酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、琥珀酸酯或 2,2-二异丁基

-1,3-二甲氧基丙烷或 9,9-二(甲氧基甲基)芴。

8、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：所述步骤 1) 中的助催化剂为烷基铝或烷基铝氧烷中的一种；

其中，所述烷基铝为三烷基铝、或由三烷基铝与卤代烷基铝或多卤代烷基铝组成的混合物，其中，所述三烷基铝为三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三烷基铝中至少一种；所述卤代烷基铝包括 AlEt_2Cl ；所述多卤代烷基铝包括 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ；所述烷基铝氧烷为甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷中至少一种；

所述助催化剂的添加量为助催化剂中的 Al 与 Ziegler-Natta 催化剂中的 Ti 的摩尔比为 Al: Ti=10~20000。

9、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 1) 所述聚合反应之前，向反应体系中加入外给电子体；

所述外给电子体为与权利要求 8 所述内给电子体相同或为结构如 $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 所示的化合物，其中， R_1 和 R_2 均为碳原子数为 1~18 的烷基、碳原子数为 3~18 的环烷基或碳原子数为 6~18 的芳基， R 为碳原子数为 1~5 的烷基；

所述外给电子体为四甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三乙氧基乙基硅烷、二环戊氧基二乙基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷中的至少一种；

所述外给电子体的摩尔用量为所述 Ziegler-Natta 催化剂中金属 Ti 元素摩尔用量的 0.01~100 倍。

10、权利要求 1-3 中任意一项所述的丙烯共聚物在作为抗冲聚合物树脂材料中的应用。

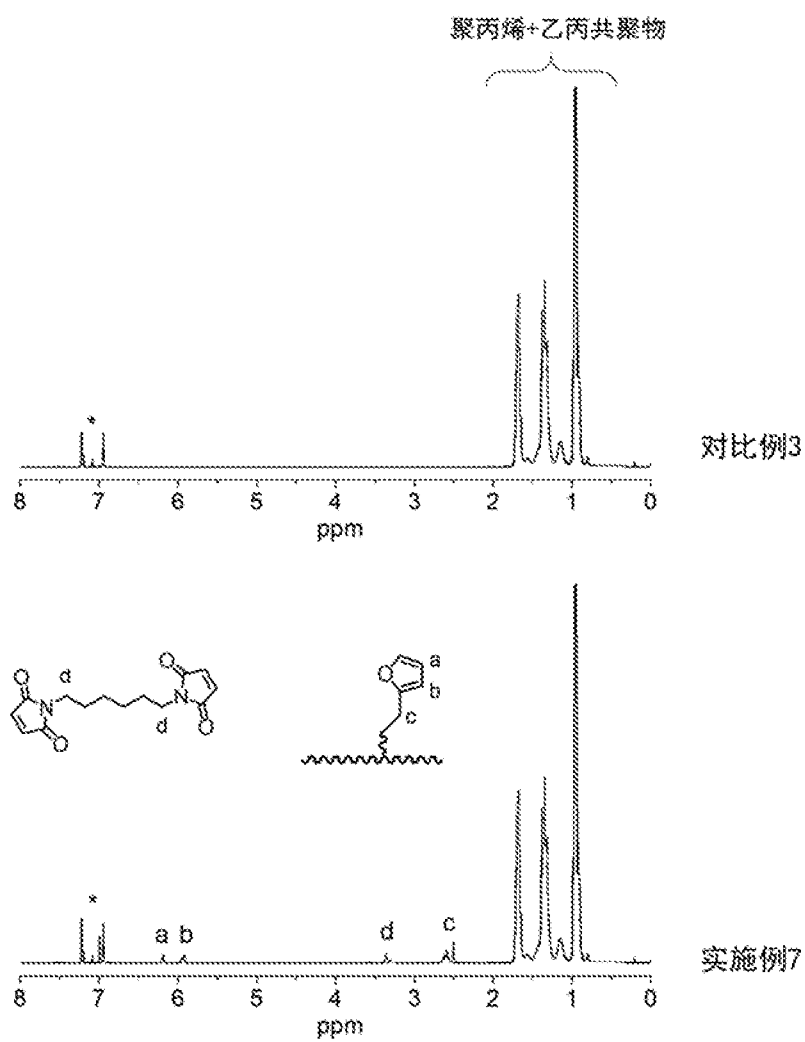


图 1

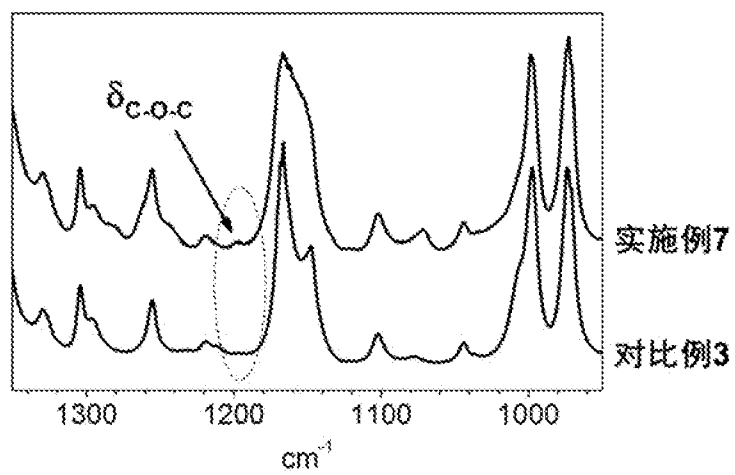


图 2

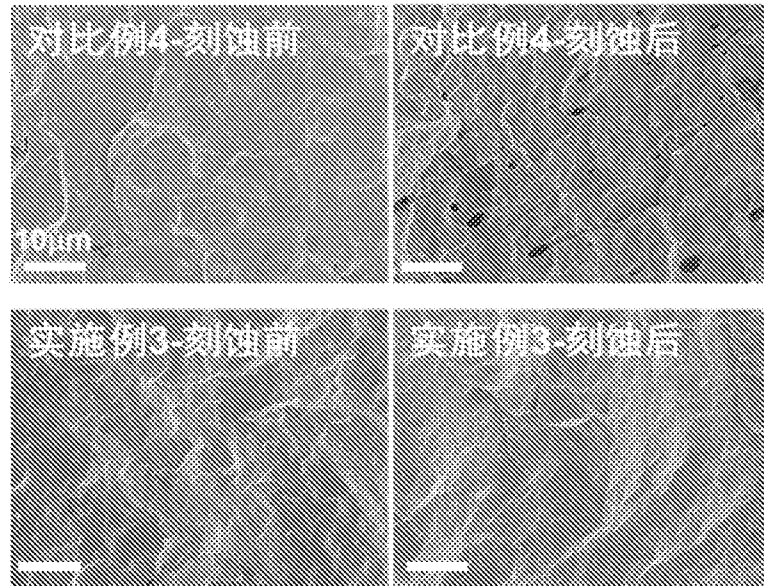


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/125861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/06(2006.01)i; C08F 255/02(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 224/00(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)

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, SIPOABS, DWPI, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE, 读秀: 大连理工大学, 牛慧, 聚丙烯, 乙烯, 丙烯, 丙烯共聚物, 呋喃, 氧杂茂, 氧杂, 环戊二烯, 偶联剂, 交联剂, 马来酰亚胺, 顺丁烯酰亚胺, 乙丙, 丙乙, 交联网络, 可逆, 抗冲, propylene, ethylene, oxole, furan, coupling, crosslink+, maleimide, pyrroledine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	王爱慧 (WANG, Aihui). "具有可逆交联功能的乙丙橡胶的设计与合成 (Design and Synthesis of Ethylene-propylene Rubber with Reversible Cross-linking Function)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (Science-Engineering (A), China Master's Theses Full-Text Database), No. 02, 15 February 2019 (2019-02-15), ISSN: 1674-0246, pp. 33-40	1-3, 10
X	CN 109293929 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 01 February 2019 (2019-02-01) claims 1-4	1-2,
A	CN 101910258 A (TAKATA PETRI AG) 08 December 2010 (2010-12-08) entire document	1-10
A	CN 108017728 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 11 May 2018 (2018-05-11) entire document	1-10
A	EP 0407096 A2 (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.) 09 January 1991 (1991-01-09) 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

16 June 2020

Date of mailing of the international search report

24 June 2020

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/125861

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109293929	A	01 February 2019	None			
CN	101910258	A	08 December 2010	EP	2188325	A1	26 May 2010
				JP	4950343	B2	13 June 2012
				AT	498647	T	15 March 2011
				WO	2010003950	A1	14 January 2010
				JP	2011513545	A	28 April 2011
				CN	101910258	B	10 April 2013
				EP	2188325	B1	16 February 2011
				DE	102008033290	A1	14 January 2010
				US	2010305265	A1	02 December 2010
				US	8329808	B2	11 December 2012
				DE	502009000381	D1	31 March 2011
CN	108017728	A	11 May 2018	None			
EP	0407096	A2	09 January 1991	JP	2524249	B2	14 August 1996
				JP	H0395242	A	19 April 1991
				EP	0407096	A3	04 March 1992
				DE	69014736	D1	19 January 1995
				EP	0407096	B1	07 December 1994
				US	5223566	A	29 June 1993

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/125861

A. 主题的分类

C08F 210/06(2006.01)i; C08F 255/02(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 224/00(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)

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, SIPOABS, DWPI, CNKI, ISI, WEB, OF, SCIEN-CE, 读秀:大连理工大学, 牛慧, 聚丙烯, 乙烯, 丙烯, 丙烯共聚物, 呋喃, 氧杂茂, 氧杂, 环戊二烯, 偶联剂, 交联剂, 马来酰亚胺, 顺丁烯酰亚胺, 乙丙, 丙乙, 交联网络, 可逆, 抗冲, propylene, ethylene, oxole, furan, coupling, crosslink+, maleimide, pyrroledine

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	王爱慧. “具有可逆交联功能的乙丙橡胶的设计与合成” 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》, 第02期, 2019年 2月 15日 (2019 - 02 - 15), ISSN: 1674-0246, 第33-40页	1-3、10
X	CN 109293929 A (大连理工大学) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-4	1-2
A	CN 101910258 A (高田-彼得里公开股份有限公司) 2010年 12月 8日 (2010 - 12 - 08) 全文	1-10
A	CN 108017728 A (中国石油化工股份有限公司等) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 全文	1-10
A	EP 0407096 A2 (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 1991年 1月 9日 (1991 - 01 - 09) 全文	1-10

☐ 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

2020年 6月 16日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

授权官员

刘丹

电话号码 010-62084589

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/125861

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	109293929	A	2019年 2月 1日	无			
CN	101910258	A	2010年 12月 8日	EP	2188325	A1	2010年 5月 26日
				JP	4950343	B2	2012年 6月 13日
				AT	498647	T	2011年 3月 15日
				WO	2010003950	A1	2010年 1月 14日
				JP	2011513545	A	2011年 4月 28日
				CN	101910258	B	2013年 4月 10日
				EP	2188325	B1	2011年 2月 16日
				DE	102008033290	A1	2010年 1月 14日
				US	2010305265	A1	2010年 12月 2日
				US	8329808	B2	2012年 12月 11日
				DE	502009000381	D1	2011年 3月 31日
CN	108017728	A	2018年 5月 11日	无			
EP	0407096	A2	1991年 1月 9日	JP	2524249	B2	1996年 8月 14日
				JP	H0395242	A	1991年 4月 19日
				EP	0407096	A3	1992年 3月 4日
				DE	69014736	D1	1995年 1月 19日
				EP	0407096	B1	1994年 12月 7日
				US	5223566	A	1993年 6月 29日