

# (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  
2020 年 12 月 24 日 (24.12.2020)



(10) 国际公布号  
**WO 2020/252967 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*C08G 75/04* (2016.01) *C08L 81/02* (2006.01)  
*C08G 75/045* (2016.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/107484

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 24 日 (24.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201910538119.7 2019年6月20日 (20.06.2019) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800  
号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 李小杰(LI, Xiaojie); 中国江苏省无锡市  
滨湖区蠡湖大道1800号江南大学, Jiangsu  
214122 (CN)。 魏玮(WEI, Wei); 中国江苏省  
无锡市滨湖区蠡湖大道1800号江南大学,  
Jiangsu 214122 (CN)。 刘仁(LIU, Ren); 中国江  
苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号江南大  
学, Jiangsu 214122 (CN)。 刘晓亚(LIU, Xaioya);  
中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号  
江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 无锡承果知识产权代理有限  
公司(CHENGGUO INTELLECTUAL PROPERTY  
AGENCY CO., LTD); 中国江苏省无锡市惠  
山经济开发区堰新路311号1号楼1503-09  
室, Jiangsu 214174 (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)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 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))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HYPERBRANCHED POLYSULFIDE

(54) 发明名称: 制备超支化聚硫醚的方法

(57) Abstract: A method for preparing a hyperbranched polysulfide based on selective mercapto-ene and mercapto-epoxy click chemistry. A difunctional glycidyl acrylate monomer and a trifunctional mercaptan are used as raw materials, and a one-pot method is used to synthesize the hyperbranched polysulfide, of which the skeleton and end groups are adjustable. The raw materials are easily obtainable, the steps are simple, the polymerization rate is fast and the controllability is good. The skeleton of the prepared hyperbranched polysulfide may be adjusted, and by using a monomer molar ratio, the end groups may be effectively controlled as mercapto or epoxy, both of which may be further subjected to functionalization modifications, thereby preparing hyperbranched polysulfides having specific properties.

(57) 摘要: 一种基于选择性巯基-烯和巯基-环氧点击化学制备超支化聚硫醚的方法。以二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体和三官能度硫醇为原料, 一锅法合成骨架和端基均可调控的超支化聚硫醚。原料易得、步骤简单、聚合速率快且可控性好, 制备的超支化聚硫醚的骨架可调控, 端基可以利用单体摩尔比有效控制为巯基或环氧, 均可以进一步进行功能化改性, 从而制备具有特定性能的超支化聚硫醚。

WO 2020/252967 A1

## 一种制备超支化聚硫醚的方法

### 技术领域

本发明涉及有机高分子领域，具体地涉及一种制备超支化聚硫醚的方法。

### 背景技术

含硫超支化聚合物由于硫原子的存在，具备常规超支化聚合物（HBP）不具备的特殊功能性，受到了越来越多的重视。硫基点击化学反应由于其较高的反应活性、反应温和高效、单体适用性广，逐渐成为制备含硫超支化聚合物的主要反应。目前超支化聚合物的制备方法主要有  $AB_2$  和  $A_2 + B_3$  两种方法，而含硫超支化聚合物的合成以  $AB_2$  法为主。其中，浙江大学的高超等（Han J, Zhao B, Tang A, et al. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(7): 1918-1925.）以 3,6-二氧杂辛烷-1,8-二巯基和炔丙基溴为原料制备了一端为巯基，一端为炔基的  $AB_2$  单体，然后利用巯基-炔点击化学反应将  $AB_2$  单体聚合制备得到端基为炔的超支化聚硫醚，可以应用在金属离子吸附、耐油性、抗氧化性树脂等领域；Gadwal 等（Gadwal I, Binder S, Stuparu M C, et al. *Macromolecules*, 2014, 47(15): 5070-5080.）通过系列有机合成制备了含有两个环氧基团和一个巯基的  $AB_2$  单体，进而利用巯基-环氧点击化学反应制备了端基为环氧的超支化聚硫醚；但由于  $AB_2$  型单体种类极少、单体制备过程繁琐，而  $A_2 + B_3$  聚合体系缺乏选择性，在聚合过程中具有凝胶化风险，严重限制了超支化聚硫醚的制备及应用。此外，受限于单体结构及聚合体系，目前报道的  $AB_2$  和  $A_2 + B_3$  体系大多只能制备特定骨架及端基的超支化聚硫醚，较难同时调控超支化聚硫醚的骨架及端基基团，从而限制了超支化聚硫醚的功能及应用领域。

### 发明内容

本发明为了解决上述问题，提供了一种制备超支化聚硫醚的方法：

以二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体和三官能度硫醇为原料，一锅法制备超支化聚硫醚，所述三官能度三硫醇单体和二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体摩尔比为 1: 0.8 ~ 2.4，优选为 1:2.0~2.4。

进一步地，所述方法为将三官能度三硫醇单体、二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体、催化剂和溶剂混合，反应 2 ~ 48 h 后纯化得到超支化聚硫醚。

进一步地，所述催化剂的添加量为单体量的 0.5~5 mol%；所述纯化包括旋蒸浓缩，进行溶解-沉淀操作，沉淀物真空干燥。

进一步地，所述三官能度三硫醇单体、二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体的浓度为

0.1 ~ 1.0 g mL<sup>-1</sup> 范围内。

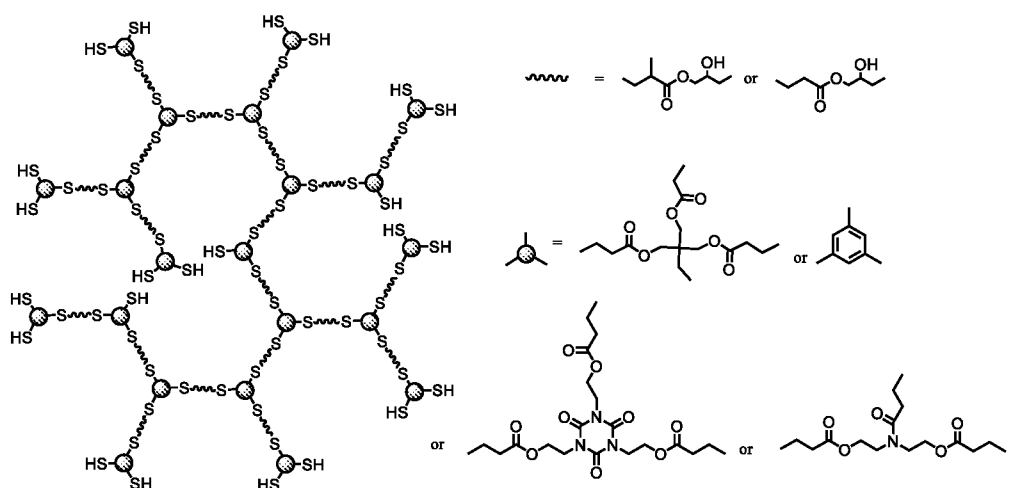
进一步地,所述的溶剂包括四氢呋喃、二氧六环、二甲基亚砷和 N,N-二甲基甲酰胺;所述的催化剂包括三乙胺、二甲氨基吡啶、1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯;所述的反应的温度为 20 ~ 100 °C。

进一步地,所述三官能度三硫醇单体包括三羟甲基丙烷-三(3-巯基丙酸酯)、1,3,5-苯三硫酚、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯-三(3-巯基丙酸酯)、二乙醇胺-三(3-巯基丙酸酯);二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯。

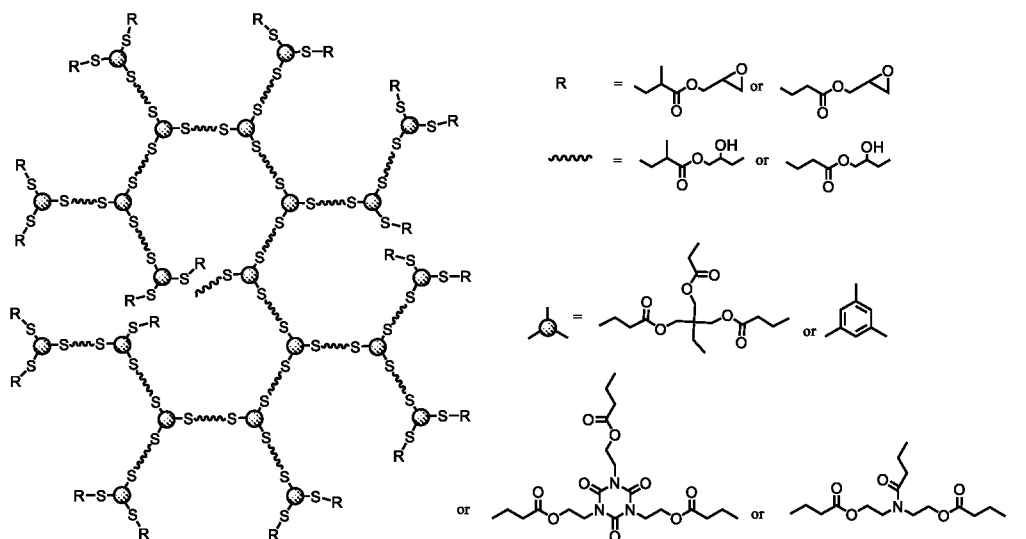
本发明的另一个目的在于提供一种超支聚硫醚，按照上述任一方法制备得来。

进一步地，所述超支聚硫醚骨架含有硫醚和羟基，端基可以通过单体摩尔比有效控制为巯基或环氧基，数均分子量为 2.5 ~ 60 kDa，多分散性指数为 1.2 ~ 2.0，马克-霍温克指数  $\alpha$  为 0.2 ~ 0.5。

进一步地，所述超支聚硫醚具有以下结构：



进一步地，所述超支聚硫醚具有以下结构：



本发明的优点：

本发明以二官能度丙烯酸缩水甘油酯类化合物为 AC 单体(A 代表丙烯酸酯类基团、C 代表环氧基团)，三官能度硫醇为 B<sub>3</sub> 单体，一锅法合成结构超支化聚硫醚。AC 单体中丙烯酸酯类双键与巯基的反应活性远高于环氧基团，通过控制反应条件，在聚合反应初期，AC 单体和 B<sub>3</sub> 单体反应生成 CB<sub>2</sub> 或 BC<sub>2</sub> 型中间体，随后进一步聚合得到骨架和端基均可调控的超支化聚硫醚，聚合体系可控且有效避免凝胶。本发明原料易得、步骤简单、聚合速率快且可控性好，通过控制单体摩尔比可以调控超支化聚合物的端基为巯基或环氧基团，均可以进一步进行功能化改性。这种方法相比于传统方法而言，具有不易于凝胶，操作简单易行，可控性高等的优点。

## 附图说明

图 1 是实施案例 3 制备的端巯基超支化聚硫醚 P3 和单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA) 的红外吸收光谱图。

图 2 是实施案例 3 制备的端巯基超支化聚硫醚 P3 和单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA) 的核磁氢谱图。

图 3 是实施案例 3 制备的端巯基超支化聚硫醚 P3 的 GPC 流出时间曲线。

图 4 是实施案例 7 制备的端环氧超支化聚硫醚 P7 的红外吸收光谱图。

图 5 是实施案例 7 制备的端环氧超支化聚硫醚 P7 的核磁氢谱图。

图 6 是实施案例 7 制备的端环氧超支化聚硫醚 P7 的 GPC 流出时间曲线。

## 具体实施方式

以下结合具体实施案例对本发明作进一步的阐述。应理解，本发明不限于以下实施案例，所述方法如无特别说明均视为常规方法。所述材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

案例 1~10 为超支化聚硫醚的制备案例。

实施案例 1：

将 9.965 g (25 mmol) 三羟甲基丙烷-三(3-巯基丙酸酯)，75 mL 四氢呋喃(THF) 和 3.56 g (25 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1012 g (1.0 mmol) 三乙胺一次性加入反应器中，室温下 N<sub>2</sub> 保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓缩，用氯仿重新溶解后

在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端巯基超支化聚硫醚 P1 (9.50 g, 产率为 70.4%)。

#### 实施案例 2:

将 9.965 g (25 mmol) 三羟甲基丙烷-三(3-巯基丙酸酯)、75 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、3.56 g (25 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1222 g (1.0 mmol) N,N-二甲基吡啶一次性加入反应器中，室温下  $N_2$  保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓缩，用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端巯基超支化聚硫醚 P2 (9.26 g, 产率为 68.5%)。

#### 实施案例 3:

将 9.965 g (25 mmol) 三羟甲基丙烷-三(3-巯基丙酸酯)，75 mL DMF 和 3.56 g (25 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1522 g (1.0 mmol) 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU) 一次性加入反应器中，室温下  $N_2$  保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓缩，用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端巯基超支化聚硫醚 P3 (8.57 g, 产率为 63.4%)。

图 1 是实施案例 3 制备的端巯基超支化聚硫醚 P3 和单体甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 的红外吸收光谱图，其中 P3 谱图中  $3505\text{ cm}^{-1}$  处为 OH 的伸缩振动吸收峰， $2570\text{ cm}^{-1}$  处为巯基的特征吸收峰， $910\text{ cm}^{-1}$  处环氧的特征峰消失，证明 P3 为巯基封端；

图 2 是实施案例 3 制备的端巯基超支化聚硫醚 P3 和单体甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 的核磁氢谱图，5.58-6.43 ppm 处双键的质子信号峰消失，1.65 ppm 处巯基的质子信号减弱，3.28 ppm 处环氧的特征吸收峰消失，2.48-2.85 ppm 处与 S 原子相邻的亚甲基质子信号增强，进一步证明 P3 的端基为巯基；

图 3 是实施案例 3 制备的端巯基超支化聚硫醚 P3 的 GPC 流出时间曲线，以线性 PS 作为标准样，从 GPC 流出时间曲线拟合出 P3 的相对分子量  $M_w = 7.6\text{ kDa}$ ， $PDI = 1.57$ 。利用光散射-粘度-GPC 三联用，结合  $dn/dc$  值 0.0580 拟合出 P3 的绝对分子量分别是 28.8 kDa，马克-霍温克指数  $\alpha$  为 0.342，在超支化聚合物的 0.2-0.5 范围之内，证明 P3 具有高度支化结构。

#### 实施案例 4:

将 4.357 g (25 mmol) 1,3,5-苯三硫酚、40 mL DMF、3.56 g (25 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1522 g (1.0 mmol) 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU) 一次性加入反应器中，室温下  $N_2$  保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓

缩，用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端巯基超支化聚硫醚 P4 (8.57 g, 产率为 63.4%)。

#### 实施案例 5:

将 13.14 g (25 mmol) 三(2-羟乙基)异氰尿酸酯-三(3-巯基丙酸酯) (THMP)、83 mL DMF、3.56 g (25 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1522 g (1.0 mmol) 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU) 一次性加入反应器中，室温下  $N_2$  保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓缩，用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端巯基超支化聚硫醚 P6 (10.80 g, 产率为 64.7%)。

#### 实施案例 6:

将 9.965 g (25 mmol) 三羟甲基丙烷-三(3-巯基丙酸酯)、75 mL 四氢呋喃、7.11 g (50 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1012 g (1.0 mmol) 三乙胺一次性加入反应器中，室温下  $N_2$  保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓缩，用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端环氧超支化聚硫醚 P5 (9.92 g, 产率为 58.3%)。

#### 实施案例 7:

将 9.965 g (25 mmol) 三羟甲基丙烷-三(3-巯基丙酸酯)、75 mL DMF、7.11 g (50 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1522 g (1.0 mmol) 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯一次性加入反应器中，室温下  $N_2$  保护反应 24 h；反应结束后将反应液旋蒸浓缩，用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀，重复溶解-沉淀操作 3 次，沉淀物真空干燥后得到无色粘性端环氧超支化聚硫醚 P7 (10.14 g, 产率为 59.4%)。

图 4 是实施案例 7 制备的端环氧超支化聚硫醚 P7 的红外吸收光谱图，其中  $3505\text{ cm}^{-1}$  处为 OH 的伸缩振动吸收峰， $910\text{ cm}^{-1}$  处为环氧的特征峰， $2540\text{ cm}^{-1}$  处巯基的特征吸收峰消失，证明 P7 为环氧封端；

图 5 是实施案例 7 制备的端环氧超支化聚硫醚 P7 的核磁氢谱图，5.58-6.43 ppm 处双键的质子信号峰消失，1.65 ppm 处巯基的质子信号消失，3.28 ppm 处环氧的特征吸收峰减弱，2.48-2.85 ppm 处与 S 原子相邻的亚甲基质子信号增强，进一步证明 P7 为环氧封端；

图 6 是实施案例 7 制备的端环氧超支化聚硫醚 P7 的 GPC 流出时间曲线，以线性 PS 作为标准样，从 GPC 流出时间曲线拟合出 P7 的相对分子量为  $M_w = 6.0\text{ kDa}$ ， $PDI =$

1.50; 利用光散射-粘度-GPC 三联用, 结合  $dn/dc$  值 0.0580 拟合出 P7 的绝对分子量分别是 25.3 kDa; 马克-霍温克指数  $\alpha$  为 0.394, 在超支化聚合物的 0.2-0.5 范围之内, 证明了 P7 具有预期的高度支化结构。

#### 实施案例 8:

将 4.357 g (25 mmol) 1,3,5-苯三硫酚、57 mL 四氢呋喃、7.11 g (50 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1522 g (1.0 mmol) 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU) 一次性加入反应器中, 室温下  $N_2$  保护反应 24 h; 反应结束后将反应液旋蒸浓缩, 用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀, 重复溶解-沉淀操作 3 次, 沉淀物真空干燥后得到无色粘性端环氧的超支化聚硫醚 P8 (8.52 g, 产率为 74.3%)。

#### 实施案例 9:

将 13.14 g (25 mmol) 三(2-羟乙基)异氰尿酸酯-三(3-巯基丙酸酯) (THMP)、100 mL 四氢呋喃、7.11 g (50 mmol) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1522 g (1.0 mmol) 1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯一次性加入反应器中, 室温下  $N_2$  保护反应 24 h; 反应结束后将反应液旋蒸浓缩, 用氯仿重新溶解后在无水乙醚中沉淀, 重复溶解-沉淀操作 3 次, 沉淀物真空干燥后得到无色粘性端环氧的超支化聚硫醚 P9 (12.41 g, 产率为 61.3%)。

实施案例 1-9 制备的超支化聚硫醚 P1-P9 的各项结构参数如下表所示。

表1

| 样品 | 摩尔比 | 端基基团 | $M_{w,GPC}$ (kg/mol) | $M_{w,GPC}/M_{n,GPC}$ | $M_{w,MALLS}$ (kg/mol) | $\alpha$ |
|----|-----|------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------|
| P1 | 1:1 | 巯基   | 2.1                  | 1.40                  | 6.3                    | 0.421    |
| P2 | 1:1 | 巯基   | 3.4                  | 1.51                  | 13.4                   | 0.406    |
| P3 | 1:1 | 巯基   | 7.6                  | 1.57                  | 28.8                   | 0.342    |
| P4 | 1:1 | 巯基   | 8.4                  | 1.71                  | 30.1                   | 0.391    |
| P5 | 1:1 | 巯基   | 4.2                  | 1.22                  | 20.1                   | 0.305    |
| P6 | 1:2 | 环氧基团 | 9.9                  | 1.91                  | 35.1                   | 0.372    |
| P7 | 1:2 | 环氧基团 | 6.0                  | 1.50                  | 25.3                   | 0.394    |
| P8 | 1:2 | 环氧基团 | 9.2                  | 1.89                  | 29.4                   | 0.362    |
| P9 | 1:2 | 环氧基团 | 6.6                  | 1.42                  | 55.2                   | 0.364    |

注:

摩尔比为三官能度三硫醇单体和二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体摩尔比。

$M_{w,GPC}$  (kg/mol) 和  $M_{w,GPC}/M_{n,GPC}$  由凝胶渗透色谱 (Waters GPC 486) 测得, 以线性聚苯乙烯 (PS) 作为标样, 以四氢呋喃 (THF) 为洗脱剂。

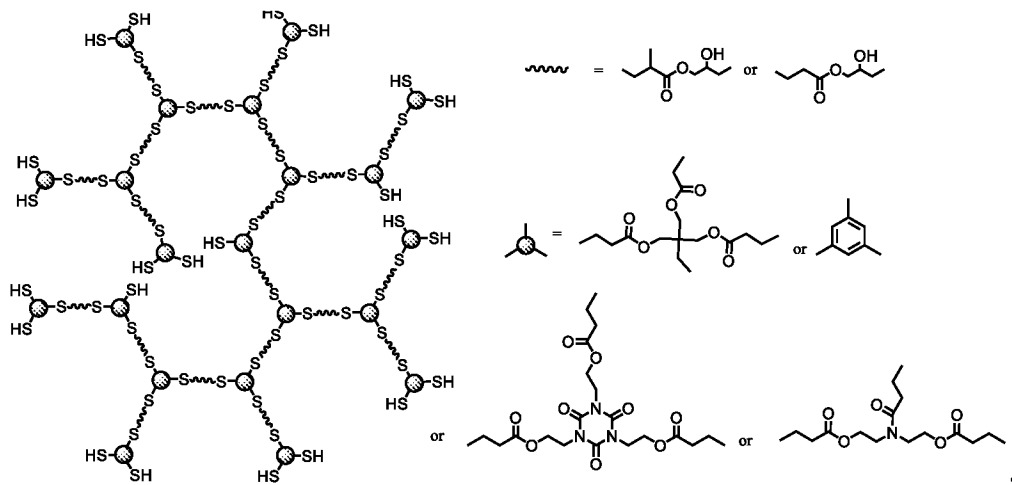
$M_{w,MALLS}$  (kg/mol) 和  $\alpha$  (马克-霍温克指数) 由凝胶渗透色谱-多角度激光光散射-黏

度仪三联用系统(GPC-MALLS, DAWN HELEOS II System)测得,以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为洗脱剂,通过使用Wyatt Optilab折射率检测器( $\lambda = 658 \text{ nm}$ )测量样品的比折射率增量( $\text{dn/dc}$ );利用粘度检测器表征聚合物的特性粘度;原始数据用Astra VI软件进行处理,通过 $\text{dn/dc}$ 拟合出样品的绝对重均分子量 $M_{w,\text{MALLS}}$  (kg/mol),利用特性粘度和绝对重均分子量拟合出马克-霍温克指数 $\alpha$ 。

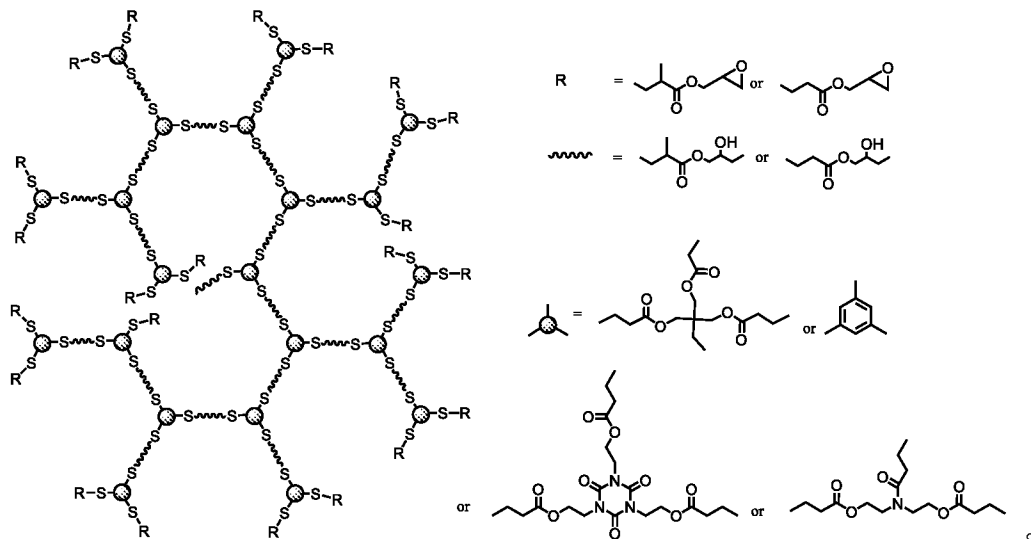
由上述表格可以看到应用本发明的方法所制备的超支化聚硫醚均具有高度支化结构,并且按照发明的方法可以通过单体的摩尔比的变化调控超支化聚合物的端基为巯基或环氧基团。

## 权 利 要 求 书

- 1、一种制备超支化聚硫醚的方法，其特征在于，以二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体和三官能度硫醇为原料，一锅法制备超支化聚硫醚，所述三官能度三硫醇单体和二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体摩尔比为 1: 0.8 ~ 2.4，优选为 1:2.0~2.4。
- 2、根据权利要求 1 所述一种制备超支化聚硫醚的方法，其特征在于，所述方法为将三官能度三硫醇单体、二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体、催化剂和溶剂混合，反应 2 ~ 48 h 后纯化得到超支化聚硫醚。
- 3、根据权利要求 2 所述的一种制备超支化聚硫醚的方法，其特征在于，所述催化剂的添加量为单体量的 0.5~5 mol%；所述纯化为旋蒸浓缩后，进行溶解-沉淀操作，沉淀物真空干燥。
- 4、根据权利要求 1 所述一种制备超支化聚硫醚的方法，其特征在于，所述三官能度三硫醇单体、二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体的浓度为 0.1 ~ 1.0 g mL<sup>-1</sup> 范围内。
- 5、根据权利要求 2 所述一种制备超支化聚硫醚的方法，其特征在于，所述的溶剂包括四氢呋喃、二氧六环、二甲基亚砷和 N,N-二甲基甲酰胺；所述的催化剂包括三乙胺、二甲氨基吡啶、1,8-双氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯；所述的反应的温度为 20 ~ 100 °C。
- 6、根据权利要求 1 所述的一种制备超支化聚硫醚的方法，其特征在于，所述三官能度三硫醇单体包括三羟甲基丙烷-三（3-巯基丙酸酯）、1,3,5-苯三硫酚、三（2-羟乙基）异氰尿酸酯-三（3-巯基丙酸酯）、二乙醇胺-三（3-巯基丙酸酯）；二官能度丙烯酸缩水甘油酯类单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯。
- 7、一种超支聚硫醚，其特征在于，按照权利要求 1~6 任一方法制备得来。
- 8、一种超支聚硫醚，其特征在于，所述超支聚硫醚骨架含有硫醚和羟基，端基可以通过单体摩尔比有效控制为巯基或环氧，数均分子量为 2.5 ~ 60 kDa，多分散性指数为 1.2 ~ 2.0，马克-霍温克指数  $\alpha$  为 0.2 ~ 0.5。
- 9、根据权利要求 7 所述的一种超支聚硫醚，其特征在于，所述超支聚硫醚具有以下结构：



10、根据权利要求 7 所述的一种超支聚硫醚,其特征在于,所述超支聚硫醚具有以下结构:



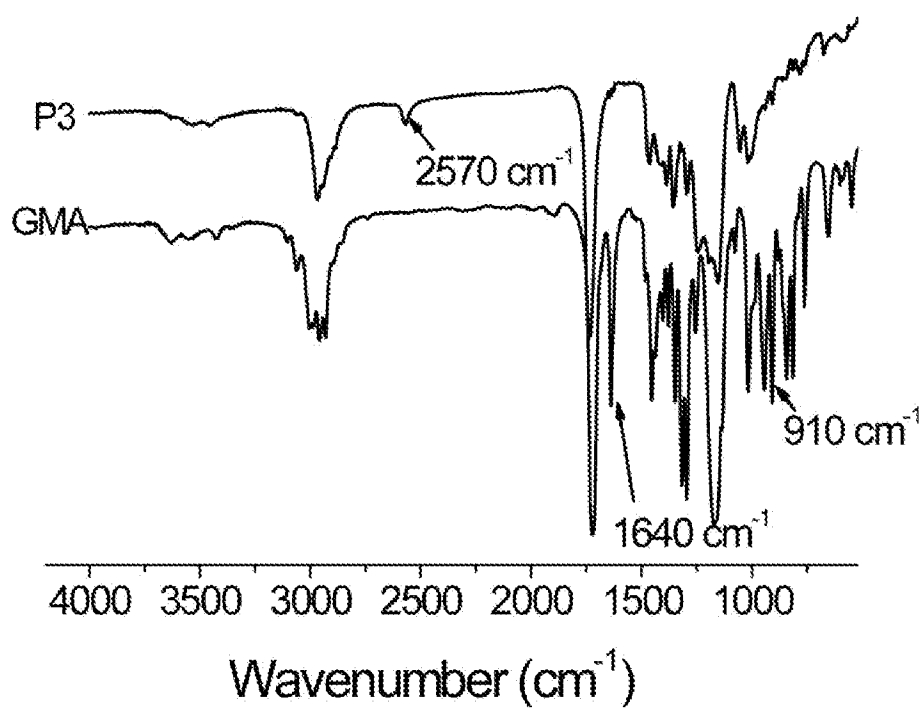


图 1

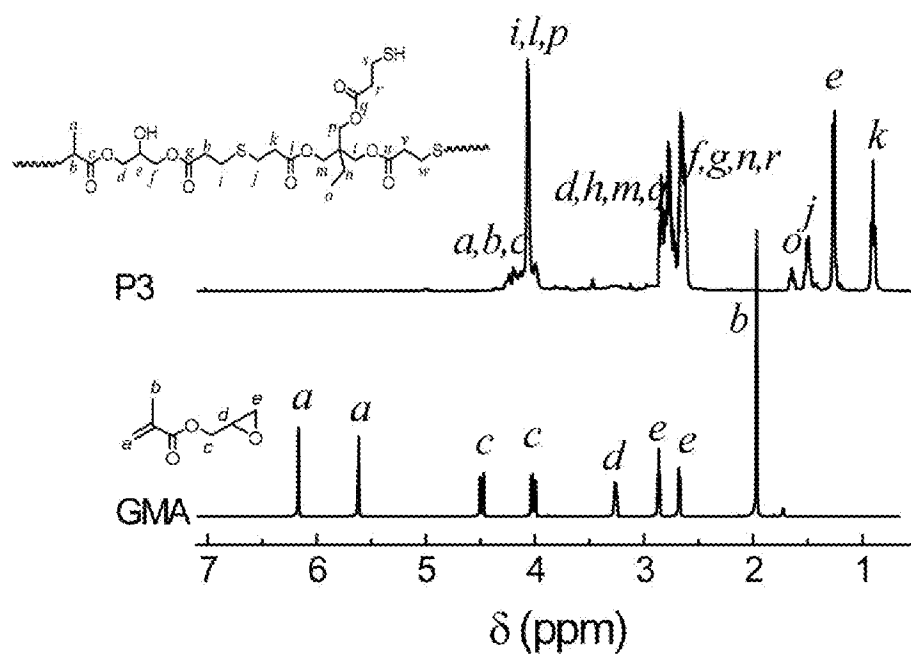


图 2

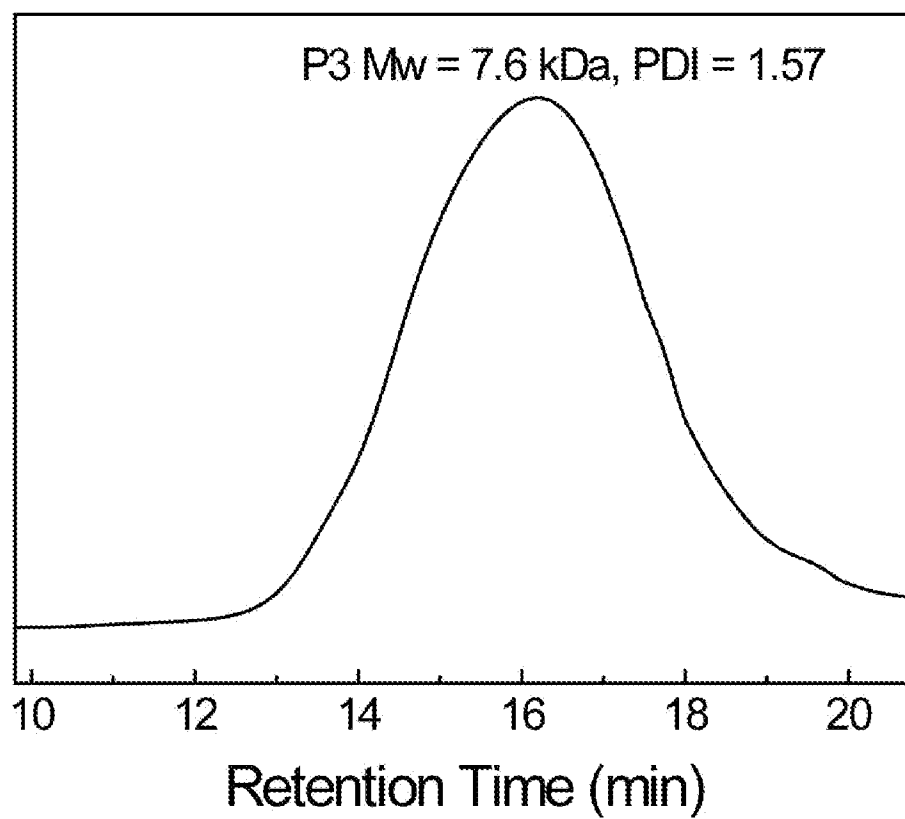


图 3

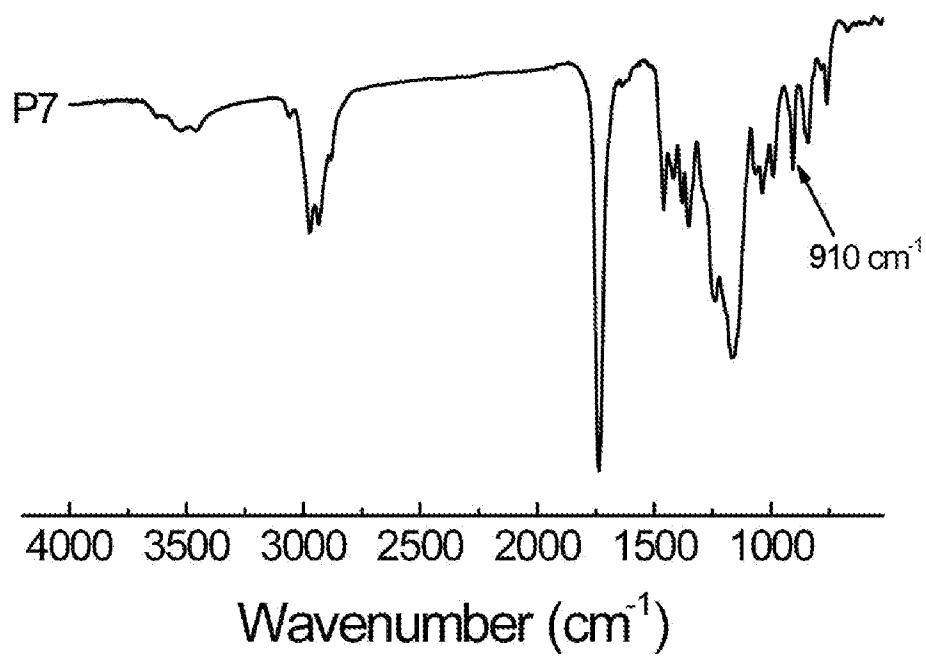


图 4

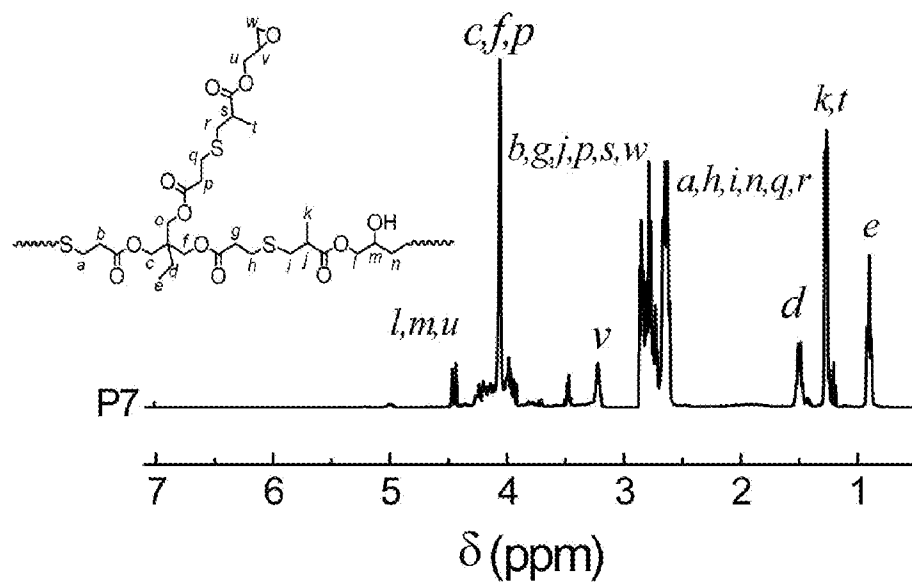


图 5

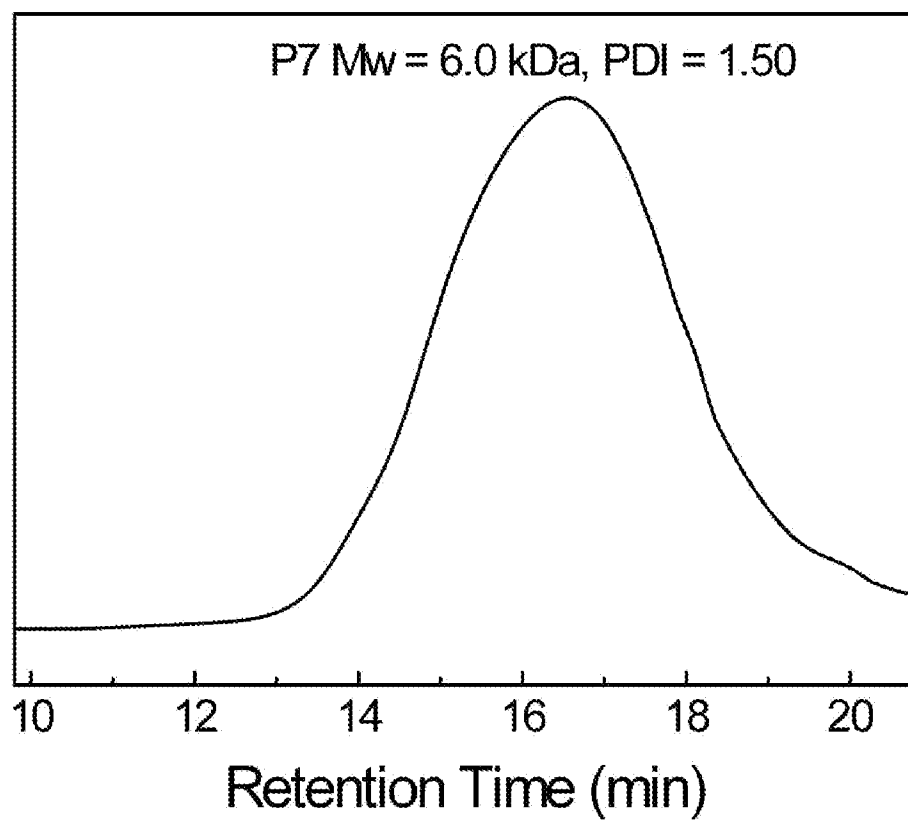


图 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/107484

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G 75/04(2016.01)i; C08G 75/045(2016.01)i; C08L 81/02(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; C08L

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, ISI web of science: 聚硫醚, 硫醚, 硫醇, 二硫醇, 三硫醇, 三官能硫醇, 巯基丙烯酸酯, 硫酚, 巯基丙烯酸酯, +丙烯酸缩水甘油+, 缩水甘油甲基丙烯酸酯, 超支化, 支化, GMA, polythioether, polythiol, hyperbranch+, glycidyl, acrylate, thiol, thioalcohol, mercaptan

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 107739439 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 27 February 2018 (2018-02-27)<br>claims 1-5                                                                                    | 1-10                  |
| Y         | CN 104004190 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 27 August 2014 (2014-08-27)<br>description, paragraphs [0025]-[0027], [0052] | 1-10                  |
| PX        | CN 110283314 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 27 September 2019 (2019-09-27)<br>claims 1-10                                                                                  | 1-10                  |
| A         | CN 108026387 A (NOF CORPORATION) 11 May 2018 (2018-05-11)<br>entire document                                                                                        | 1-10                  |
| A         | CN 1798809 A (PRC DESOTO INT INC.) 05 July 2006 (2006-07-05)<br>entire document                                                                                     | 1-10                  |
| A         | US 2017369432 A1 (PRC-DESOTO INT INC) 28 December 2017 (2017-12-28)<br>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

04 March 2020

Date of mailing of the international search report

20 March 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

International application No.

PCT/CN2019/107484

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JIN HAN et al. "Fast and scalable production of hyperbranched polythioether-ynes by a combination of thiol-halogen click-like coupling and thiol-yne click polymerization"<br><i>POLYMER CHEMISTRY</i> , Vol. 3, 31 December 2012 (2012-12-31),<br>pp. 1918-1925            | 1-10                  |
| A         | XINHUA HUANG et al. "Controlled Synthesis of Hyperbranched Polythioether Polyols and Their Use for the Fabrication of Porous Anatase Nanospheres"<br><i>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY</i> ,<br>Vol. 53, 24 July 2015 (2015-07-24),<br>pp. 2557-2562 | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2019/107484**

| Patent document cited in search report |            |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| CN                                     | 107739439  | A  | 27 February 2018                  | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 104004190  | A  | 27 August 2014                    | CN                      | 104004190    | B  | 11 May 2016                       |
| CN                                     | 110283314  | A  | 27 September 2019                 | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 108026387  | A  | 11 May 2018                       | WO                      | 2017110472   | A1 | 29 June 2017                      |
|                                        |            |    |                                   | TW                      | 201723128    | A  | 01 July 2017                      |
|                                        |            |    |                                   | TW                      | I612115      | B  | 21 January 2018                   |
|                                        |            |    |                                   | JP                      | WO2017110472 | A1 | 11 October 2018                   |
|                                        |            |    |                                   | KR                      | 20180040635  | A  | 20 April 2018                     |
| CN                                     | 1798809    | A  | 05 July 2006                      | JP                      | 2006526693   | A  | 24 November 2006                  |
|                                        |            |    |                                   | IL                      | 172109       | A  | 28 April 2011                     |
|                                        |            |    |                                   | CA                      | 2528075      | C  | 28 October 2008                   |
|                                        |            |    |                                   | EP                      | 1629048      | A1 | 01 March 2006                     |
|                                        |            |    |                                   | AU                      | 2004251144   | A1 | 06 January 2005                   |
|                                        |            |    |                                   | RU                      | 2005141418   | A  | 27 May 2006                       |
|                                        |            |    |                                   | KR                      | 100790615    | B1 | 02 January 2008                   |
|                                        |            |    |                                   | US                      | 2004247792   | A1 | 09 December 2004                  |
|                                        |            |    |                                   | BR                      | PI0411045    | A  | 11 July 2006                      |
|                                        |            |    |                                   | CA                      | 2528075      | A1 | 06 January 2005                   |
|                                        |            |    |                                   | WO                      | 2005000965   | A1 | 06 January 2005                   |
|                                        |            |    |                                   | MX                      | PA05013126   | A  | 16 March 2006                     |
|                                        |            |    |                                   | DE                      | 602004028606 | D1 | 23 September 2010                 |
|                                        |            |    |                                   | KR                      | 20060013568  | A  | 10 February 2006                  |
|                                        |            |    |                                   | RU                      | 2296138      | C2 | 27 March 2007                     |
|                                        |            |    |                                   | US                      | 7097883      | B2 | 29 August 2006                    |
|                                        |            |    |                                   | JP                      | 5044216      | B2 | 10 October 2012                   |
|                                        |            |    |                                   | CN                      | 1798809      | B  | 30 November 2011                  |
|                                        |            |    |                                   | ES                      | 2348010      | T3 | 26 November 2010                  |
|                                        |            |    |                                   | EP                      | 1629048      | B1 | 11 August 2010                    |
|                                        |            |    |                                   | DK                      | 1629048      | T3 | 15 November 2010                  |
|                                        |            |    |                                   | JP                      | 2009155658   | A  | 16 July 2009                      |
|                                        |            |    |                                   | AU                      | 2004251144   | B2 | 10 May 2007                       |
|                                        |            |    |                                   | BR                      | PI0411045    | B1 | 28 July 2015                      |
|                                        |            |    |                                   | AT                      | 477301       | T  | 15 August 2010                    |
| US                                     | 2017369432 | A1 | 28 December 2017                  | US                      | 9920006      | B2 | 20 March 2018                     |
|                                        |            |    |                                   | JP                      | 2019521222   | A  | 25 July 2019                      |
|                                        |            |    |                                   | KR                      | 20190022765  | A  | 06 March 2019                     |
|                                        |            |    |                                   | US                      | 2018155280   | A1 | 07 June 2018                      |
|                                        |            |    |                                   | WO                      | 2018005686   | A1 | 04 January 2018                   |
|                                        |            |    |                                   | CN                      | 109415511    | A  | 01 March 2019                     |
|                                        |            |    |                                   | EP                      | 3475338      | A1 | 01 May 2019                       |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/107484

| <b>A. 主题的分类</b><br>C08G 75/04(2016.01)i; C08G 75/045(2016.01)i; C08L 81/02(2006.01)i<br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>C08G; C08L<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>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))<br>CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, ISI web of science: 聚硫醚, 硫醚, 硫醇, 二硫醇, 三硫醇, 三官能硫醇, 巯基丙烯酸酯, 硫酚, 巯基丙烯酸酯, +丙烯酸缩水甘油+, 缩水甘油甲基丙烯酸酯, 超支化, 支化, GMA, polythioether, polythiol, hyperbranch+, glycidyl, acrylate, thiol, thioalcohol, mercaptan                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                             |                                      |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| <b>C. 相关文件</b> <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>Y</td> <td>CN 107739439 A (江南大学) 2018年 2月 27日 (2018 - 02 - 27)<br/>权利要求1-5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104004190 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27)<br/>说明书第[0025]-[0027], [0052]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110283314 A (江南大学) 2019年 9月 27日 (2019 - 09 - 27)<br/>权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108026387 A (日油株式会社) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11)<br/>全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1798809 A (PRC一迪索托国际公司) 2006年 7月 5日 (2006 - 07 - 05)<br/>全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2017369432 A1 (PRC-DESOTO INT INC) 2017年 12月 28日 (2017 - 12 - 28)<br/>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 | Y | CN 107739439 A (江南大学) 2018年 2月 27日 (2018 - 02 - 27)<br>权利要求1-5 | 1-10 | Y | CN 104004190 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27)<br>说明书第[0025]-[0027], [0052]段 | 1-10 | PX | CN 110283314 A (江南大学) 2019年 9月 27日 (2019 - 09 - 27)<br>权利要求1-10 | 1-10 | A | CN 108026387 A (日油株式会社) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11)<br>全文 | 1-10 | A | CN 1798809 A (PRC一迪索托国际公司) 2006年 7月 5日 (2006 - 07 - 05)<br>全文 | 1-10 | A | US 2017369432 A1 (PRC-DESOTO INT INC) 2017年 12月 28日 (2017 - 12 - 28)<br>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                              |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | CN 107739439 A (江南大学) 2018年 2月 27日 (2018 - 02 - 27)<br>权利要求1-5                              | 1-10                                 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | CN 104004190 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27)<br>说明书第[0025]-[0027], [0052]段 | 1-10                                 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | CN 110283314 A (江南大学) 2019年 9月 27日 (2019 - 09 - 27)<br>权利要求1-10                             | 1-10                                 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | CN 108026387 A (日油株式会社) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11)<br>全文                                 | 1-10                                 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | CN 1798809 A (PRC一迪索托国际公司) 2006年 7月 5日 (2006 - 07 - 05)<br>全文                               | 1-10                                 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2017369432 A1 (PRC-DESOTO INT INC) 2017年 12月 28日 (2017 - 12 - 28)<br>全文                  | 1-10                                 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                             |                                      |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                             |                                      |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| 国际检索实际完成的日期<br>2020年 3月 4日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                             | 国际检索报告邮寄日期<br>2020年 3月 20日           |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                             | 受权官员<br>高晓薇<br>电话号码 86-(10)-53962255 |      |                   |         |   |                                                                |      |   |                                                                                             |      |    |                                                                 |      |   |                                                             |      |   |                                                               |      |   |                                                                            |      |

| 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       | JIN HAN等. "Fast and scalable production of hyperbranched polythioether-ynes by a combination of thiol-halogen click-like coupling and thiol-yne click polymerization"<br>《POLYMER CHEMISTRY》，第3卷，2012年 12月 31日 (2012 - 12 - 31)，<br>第1918 - 1925页                | 1-10    |
| A       | XINHUA HUANG等. "Controlled Synthesis of Hyperbranched Polythioether Polyols and Their Use for the Fabrication of Porous Anatase Nanospheres"<br>《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY》，<br>第53卷，2015年 7月 24日 (2015 - 07 - 24)，<br>第2557 - 2562页 | 1-10    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/107484

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |              |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------|--------------|----|----------------|
| CN          | 107739439  | A  | 2018年 2月 27日   | 无    |              |    |                |
| CN          | 104004190  | A  | 2014年 8月 27日   | CN   | 104004190    | B  | 2016年 5月 11日   |
| CN          | 110283314  | A  | 2019年 9月 27日   | 无    |              |    |                |
| CN          | 108026387  | A  | 2018年 5月 11日   | WO   | 2017110472   | A1 | 2017年 6月 29日   |
|             |            |    |                | TW   | 201723128    | A  | 2017年 7月 1日    |
|             |            |    |                | TW   | I612115      | B  | 2018年 1月 21日   |
|             |            |    |                | JP   | W02017110472 | A1 | 2018年 10月 11日  |
|             |            |    |                | KR   | 20180040635  | A  | 2018年 4月 20日   |
| CN          | 1798809    | A  | 2006年 7月 5日    | JP   | 2006526693   | A  | 2006年 11月 24日  |
|             |            |    |                | IL   | 172109       | A  | 2011年 4月 28日   |
|             |            |    |                | CA   | 2528075      | C  | 2008年 10月 28日  |
|             |            |    |                | EP   | 1629048      | A1 | 2006年 3月 1日    |
|             |            |    |                | AU   | 2004251144   | A1 | 2005年 1月 6日    |
|             |            |    |                | RU   | 2005141418   | A  | 2006年 5月 27日   |
|             |            |    |                | KR   | 100790615    | B1 | 2008年 1月 2日    |
|             |            |    |                | US   | 2004247792   | A1 | 2004年 12月 9日   |
|             |            |    |                | BR   | PI0411045    | A  | 2006年 7月 11日   |
|             |            |    |                | CA   | 2528075      | A1 | 2005年 1月 6日    |
|             |            |    |                | WO   | 2005000965   | A1 | 2005年 1月 6日    |
|             |            |    |                | MX   | PA05013126   | A  | 2006年 3月 16日   |
|             |            |    |                | DE   | 602004028606 | D1 | 2010年 9月 23日   |
|             |            |    |                | KR   | 20060013568  | A  | 2006年 2月 10日   |
|             |            |    |                | RU   | 2296138      | C2 | 2007年 3月 27日   |
|             |            |    |                | US   | 7097883      | B2 | 2006年 8月 29日   |
|             |            |    |                | JP   | 5044216      | B2 | 2012年 10月 10日  |
|             |            |    |                | CN   | 1798809      | B  | 2011年 11月 30日  |
|             |            |    |                | ES   | 2348010      | T3 | 2010年 11月 26日  |
|             |            |    |                | EP   | 1629048      | B1 | 2010年 8月 11日   |
|             |            |    |                | DK   | 1629048      | T3 | 2010年 11月 15日  |
|             |            |    |                | JP   | 2009155658   | A  | 2009年 7月 16日   |
|             |            |    |                | AU   | 2004251144   | B2 | 2007年 5月 10日   |
|             |            |    |                | BR   | PI0411045    | B1 | 2015年 7月 28日   |
|             |            |    |                | AT   | 477301       | T  | 2010年 8月 15日   |
| US          | 2017369432 | A1 | 2017年 12月 28日  | US   | 9920006      | B2 | 2018年 3月 20日   |
|             |            |    |                | JP   | 2019521222   | A  | 2019年 7月 25日   |
|             |            |    |                | KR   | 20190022765  | A  | 2019年 3月 6日    |
|             |            |    |                | US   | 2018155280   | A1 | 2018年 6月 7日    |
|             |            |    |                | WO   | 2018005686   | A1 | 2018年 1月 4日    |
|             |            |    |                | CN   | 109415511    | A  | 2019年 3月 1日    |
|             |            |    |                | EP   | 3475338      | A1 | 2019年 5月 1日    |