

## (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  
2007 年 5 月 10 日 (10.05.2007)

PCT

(10) 国际公布号  
WO 2007/051377 A1

- (51) 国际专利分类号: 无分类 (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司(BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京金融街35号国际企业大厦A座16层, Beijing 100032 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/001233
- (22) 国际申请日: 2006 年 6 月 7 日 (07.06.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
200510117186.X  
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 段雪(DUAN, Xue) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。李殿卿(LI, Dianqing) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。林彦军(LIN, Yanjun) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。王建荣(WANG, Jianrong) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:  
— 包括国际检索报告。
- 所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: HYDROTALCITE LAMINATED BY ORGANIC ANION(S) COMPRISING A DOUBLE BOND AND ITS USE AS A HEAT STABILIZER

(54) 发明名称: 含双键有机阴离子插层水滑石及其用作热稳定剂

(57) Abstract: A hydrotalcite laminated by organic anion(s) comprising a double bond, which has the following formula:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ , wherein  $A^{n-}$  is an organic anion(s) comprising a double bond selected from maleate, acrylate, or vinylacetate. Because the double bond contained in the hydrotalcite can react with the conjugated double bonds produced by the decomposition of PVC, the hydrotalcite of the invention can remarkably improve the long term heat stability of PVC. According the result of the static thermal aging rest performed on PVC incorporated therein the hydrotalcite, calcium stearate, and zinc stearate, it is shown that the hydrotalcite can increase the heat stability of PVC significantly and hence is an excellent PVC heat stabilizer.

(57) 摘要: 本发明提供了一种含双键的有机阴离子插层水滑石, 其化学组成式为:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ , 其中  $A^{n-}$  是马来酸根、丙烯酸根或丁烯酸根等含双键的有机阴离子。由于含双键的有机阴离子插层水滑石分子中的双键能够和PVC分解产生的共轭双键发生反应, 可显著提高PVC的长期热稳定性。经将该水滑石和硬脂酸钙、硬脂酸锌混和后添加到PVC中进行静态热老化实验, 结果表明该水滑石可以有效提高PVC的热稳定性, 是优良的PVC热稳定剂。

WO 2007/051377 A1

## 含双键有机阴离子插层水滑石及其用作热稳定剂

### 技术领域

本发明涉及一种新型超分子插层水滑石，具体涉及含双键有机阴离子  
5 插层水滑石，及将该水滑石用作 PVC 的复合热稳定剂。

### 背景技术

PVC 及其它含氯高聚物在高温或受到高能量射线（如紫外线）的影响  
下，会发生脱 HCl 的自催化反应，其热分解机理一般认为有三种：（1）含  
10 氧环境下的自由基机理；（2）氮气环境下的离子机理；（3）真空条件下的  
单分子机理。PVC 的热降解是一个十分复杂的过程，降解的直接后果是  
颜色变深，制品的结构和性能受到很大破坏。热稳定剂是 PVC 及其他含氯  
高聚物加工不可缺少的主要助剂之一。

根据 PVC 的热分解机理，热稳定剂应该具有如下功能：1、能吸收并  
15 中和 PVC 在加工过程中所放出的 HCl，阻止其在氧的存在下的自动催化作  
用，生成非离子型产物；2、能通过加成、还原、氧化或自由基反应等途径  
中止不饱和双键的增长；3、具有光稳定作用，能吸收和反射紫外线，如光  
屏蔽剂、紫外线吸收剂、猝灭剂、自由基捕获剂等物质；4、与 PVC 具有  
良好的溶解性，便于制造透明产品；5、应无色、无嗅、无毒、非迁移，价  
20 格适中，不影响 PVC 树脂的流变性和其基本特征。

目前热稳定剂按照化学结构主要可以分为盐基性铅盐类、金属皂类、  
有机锡类，稀土类及复合稳定剂等。随着环保意识加强，PVC 热稳定剂正  
朝着低毒、无污染、高效等方向发展，研制发展新一代绿色环保型 PVC 热  
稳定剂具有重要意义。

25 水滑石，又称层状双金属氢氧化物（Layered Double Hydroxides，简称  
LDHs），是一种典型的阴离子型层状化合物，其层间阴离子可以是无机阴

离子、有机阴离子、配合物阴离子、同多和杂多阴离子或层状化合物等。由于其层板表面具有碱性，能够吸收 PVC 及其他含氯高聚物热解释放出来的 HCl，从而起到抑制其自催化分解作用的效果；另外由于水滑石层间离子的可交换性使得层间  $\text{CO}_3^{2-}$  可以与进入层间的 HCl 进行交换，从而达到吸收 HCl、稳定 PVC 及其他含氯高聚物的作用。

文献[1]: 在 Vicente Rives 的专著中[Layered Double Hydroxides: Present and Future, New York, Nova Science Publishers, Inc.,2001]报道了多种有机阴离子插层结构水滑石，如对苯二甲酸根、己二酸根、丁二酸根、十二烷基磺酸根、对羟基苯甲酸根、苯甲酸根等，其制备方法可以是离子交换法，共沉淀法等。含双键的有机阴离子插层结构水滑石未见文献报道。

文献[2]: 美国专利 United States Patent 4299759(1981)报道了日本 Kyowa 化学公司于 1980 年率先将符合如下通式： $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) ( $\text{A}^{n-}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 的水滑石填充到 PVC 中用作热稳定剂，结果显著提高了 PVC 的热稳定效果。当在 100 份 PVC 中加入 1 份  $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ 、0.75 份硬脂酸锌和 0.3 份有机锡时，180℃条件下可以将 PVC 的热稳定时间延长至 62 分钟。同等条件下使用 2 份的硬脂酸钙/硬脂酸锌热稳定剂，其热稳定时间只有 38 分钟。目前为止，应用于 PVC 热稳定剂的水滑石还仅限于层间为  $\text{CO}_3^{2-}$  的种类，没有充分发挥水滑石层板化学组成和层间阴离子种类具有可调控性的特点。因此，将其层板阳离子和层间阴离子进行调变，加入有利于提高 PVC 热稳定性的元素，可以形成对 PVC 具有更好热稳定作用的超分子插层水滑石新型结构。

文献[3]: 吕世光编著的《塑料助剂手册》(北京，轻工业出版社，1986)中介绍了含双键的不饱和物质用作热稳定剂时，由于它可与 PVC 分子中的共轭双键发生双烯加成反应，从而破坏共轭结构，抑制分解变色，提高 PVC 的热稳定性。由于这些物质自身热稳定性较差，在较高温度条件下会发生分解，通常被用作辅助热稳定剂，或用做热稳定剂的一个辅助

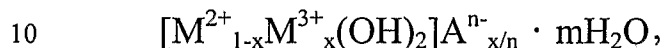
基团。例如马来酸在加热情况下会放出有毒刺激性气体，常被用作有机锡热稳定剂中的一个基团。水滑石由于具有层状结构，其层板可以对进入层间的有机物质起到保护作用，从而大幅度提高层间阴离子的热稳定性，扩大其应用范围。

5

## 发明内容

本发明的目的是提供一种含双键的有机阴离子插层水滑石；本发明的另一个目的是将该水滑石用作 PVC 热稳定剂。

本发明所提供的含双键有机阴离子插层水滑石，其化学组成式为：



其中， $M^{2+}$ 代表二价金属阳离子  $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 中的一种或两种，较佳的是  $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 中的一种或者两种；

$M^{3+}$ 代表三价金属阳离子  $Al^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $V^{3+}$ 、  
15  $Ti^{3+}$ 中的一种，较佳的是  $Al^{3+}$ 或  $Ni^{3+}$ ；

$A^{n-}$ 为含双键有机阴离子马来酸根、丙烯酸根、丁烯酸根、氨基丁烯酸根、油酸根、亚油酸根、亚麻酸根中的一种，较佳的是马来酸根、丙烯酸根或丁烯酸根；

$x$  为  $M^{3+}$ 离子的摩尔分数，其取值范围是  $0.2 \leq x \leq 0.33$ ；

20  $m$  为结晶水的数量，其取值范围是  $0 \leq m \leq 2$ 。

需要说明的是：本发明中所述水滑石的组成式（化学式）中各元素或基团的下标为计算过程中得到的近似值。

本发明所述的含双键有机阴离子插层水滑石的制备方法如下：

A. 将  $M^{2+}$ 的可溶性硝酸盐和  $M^{3+}$ 的可溶性硝酸盐，按  $M^{2+}/M^{3+}$ 摩尔比  
25 约为 2~4 的比例溶于脱  $CO_2$ 的去离子水中配成混合盐溶液，使  $M^{2+}$ 的浓度为 0.1~1.6mol/L；按 NaOH 的摩尔数与混合溶液中金属离子总摩尔数之比

约为 1.8~2.5 的比例, 将 NaOH 溶于脱 CO<sub>2</sub> 的去离子水中配制与混合盐溶液等体积的碱溶液; 将上述两种溶液同时加入反应器, 在室温下反应约 0.5~6min, 将得到的浆液在 N<sub>2</sub> 保护下于 60~100℃ 条件下晶化约 3~8 小时, 过滤, 用脱 CO<sub>2</sub> 的去离子水洗涤, 得到硝酸根型水滑石前体滤饼;

- 5        B. 将含双键有机酸溶解于乙二醇中, 配制有机酸的质量百分含量约为 10~50% 的溶液, 将步骤 A 制备的硝酸根型水滑石前体分散于乙二醇中, 配制水滑石前体的质量百分含量为 10%~70% 的分散液, 按有机酸与水滑石前体摩尔比约为 1: 1~5 的比例, 将含有机酸的乙二醇溶液滴加到含水滑石前体的乙二醇分散液中, 控制反应体系 pH > 4.0, 加热至回流温度, 反应 0.5~6 小时, 洗涤干燥后得到插层结构水滑石。

步骤 A 中 M<sup>2+</sup> 代表二价金属阳离子 Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 中的一种或两种, 较佳的是 Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 中的一种或者两种; M<sup>3+</sup> 代表三价金属阳离子 Al<sup>3+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、V<sup>3+</sup>、Ti<sup>3+</sup> 中的一种, 较佳的是 Al<sup>3+</sup> 或 Ni<sup>3+</sup>;

- 15        步骤 B 中所述含双键有机酸可以是马来酸、丙烯酸、丁烯酸、氨基丁烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸中的一种, 较佳的是马来酸、丙烯酸或丁烯酸。

将上述产品进行 XRD、IR、元素分析表征显示, 客体功能分子已组装进入了层状材料水滑石层间且分子中双键得到了很好的保持, 得到了晶体  
20 晶相单一、结构一致的客体插层结构水滑石材料。

将上述制备的含双键有机阴离子插层水滑石和硬脂酸钙、硬脂酸锌混和后添加到 PVC 中进行静态热老化实验, 结果见表 1, 表明本发明所制得的超分子插层结构水滑石可以有效提高 PVC 的热稳定性, 是优良的 PVC 热稳定剂, 其原因是分子中双键能够和 PVC 分解产生的共轭双键发生双烯  
25 加成反应, 阻断了共轭双键的延续, 破坏了 PVC 的自催化分解, 可显著提高 PVC 的热稳定性。

本发明提供了一种含双键的有机阴离子插层水滑石，该水滑石用作 PVC 热稳定剂可显著提高 PVC 的热稳定性。

### 附图说明

5 图 1 是实施例 1 制备水滑石前体和马来酸根插层水滑石的 XRD 谱图，图中 a 是水滑石前体的曲线，b 是马来酸根插层水滑石的曲线。

图 2 是实施例 2 制备的水滑石前体、马来酸插层水滑石及马来酸的 IR 谱图，图中 a 是水滑石前体的曲线，b 是马来酸根插层水滑石的曲线，c 是马来酸的曲线。

10 图 3 是实施例 2 制备的马来酸根插层 MgZnAl-LDHs 的 TG-DTA 谱图。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

步骤 A. 将 10.26 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 7.50 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于脱  
15  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 50ml 混盐溶液，将 4.8 g NaOH 溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 50ml 碱溶液。将两种溶液同时加入反应器中反应约 2min，在  $\text{N}_2$  保护下于 100℃回流晶化 6 小时，过滤、用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤，得到 4.87g Mg: Al=2: 1 的水滑石前体滤饼  $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDHs}$ 。

步骤 B. 将上述水滑石前体滤饼分散于 20ml 乙二醇中，将 2.32 g 马来  
20 酸溶于 3.0 ml 乙二醇中，控制  $\text{pH}>4.0$ ，将马来酸的乙二醇溶液滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中，加热至回流温度，反应 6 小时，洗涤、干燥后制得马来酸插层水滑石。经元素分析测定，其化学式为：  
 $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.17} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 。

其 XRD 谱图见图 1，从图中可以看出，(003)特征衍射峰前移到了 7.1°  
25 左右，证明马来酸根进入  $\text{MgAl-LDHs}$  层间，得到了  $\text{MgAl-maleate-LDHs}$  插层产物，而且插层后的 LDHs 很好地保持了前体的层状结构。

**实施例 2:**

步骤 A. 将 8.20 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.17 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 8.00 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 80ml 混盐溶液, 将 4.70 g  $\text{NaOH}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 80 ml 碱溶液。将两种溶液同时加入反  
5 应器中反应 1 min, 在  $\text{N}_2$  保护下于  $80^\circ\text{C}$  晶化 6 小时, 过滤、用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤, 得到 5.63 g  $\text{Mg: Zn: Al}=3: 1: 2$  的前体滤饼  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$ 。

步骤 B. 将上述  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼分散于 10 ml 乙二醇中, 将 4.96 g 马来酸按溶于 10 ml 乙二醇中, 控制  $\text{pH}>4.0$ , 将马来酸的乙二醇溶液滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中, 加热至回流, 反应 1 小时, 洗  
10 涤干燥后制得马来酸插层水滑石, 经元素分析测定, 其化学式为:  
 $\text{Mg}_{0.50}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

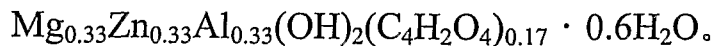
其 IR 谱图如图 2 所示, 从图中可以看出, 插层产物在  $1636\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动峰, 说明有机阴离子中的双键得到了保持。

其 TG-DTA 曲线如图 3 所示, 从图中可以看出, 马来酸的分解温度提  
15 高到了  $264^\circ\text{C}$ 。

**实施例 3:**

步骤 A. 将 7.68 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、8.92 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 11.25 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 40ml 混盐溶液, 将 7.28 g  $\text{NaOH}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 40ml 碱溶液。将两种溶液同时加入反  
20 应器中反应 4min, 在  $\text{N}_2$  保护下于  $100^\circ\text{C}$  回流晶化 6 小时。得到的产品用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤、过滤, 得到 8.54 g  $\text{Mg: Zn: Al}=1: 1: 1$  的  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼。

步骤 B. 将上述  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼分散于 13ml 乙二醇中, 将 5.22 g 马来酸溶于 9ml 乙二醇中, 控制  $\text{pH}>4.0$ , 将马来酸的乙二醇溶液  
25 滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中, 加热至回流, 反应 4 小时, 洗涤干燥后制得马来酸插层水滑石。经元素分析测定, 其化学式为:



#### 实施例 4:

步骤 A. 将 8.20 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.17 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 4.00 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 40ml 混盐溶液, 将 4.59 g NaOH 溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 40ml 碱溶液。将两种溶液同时加入反应器中反应 5min, 在  $\text{N}_2$  保护下于  $85^\circ\text{C}$  回流晶化 7 小时, 过滤、用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤, 得到 4.28 g  $\text{Mg}:\text{Zn}:\text{Al}=3:1:1$  的前体滤饼  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$ 。

步骤 B. 将上述  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼分散于 38ml 乙二醇中, 将 3.09 g 马来酸溶于 3.10 ml 乙二醇中, 控制  $\text{pH}>4.0$ , 将马来酸的乙二醇溶液滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中, 加热至回流, 反应 2 小时, 洗涤干燥后制得马来酸插层水滑石。经元素分析测定, 其化学式为:  
 $\text{Mg}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Al}_{0.20}(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.17} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}.$

#### 实施例 5:

步骤 A. 将 8.20 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.53 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 5.14 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 210 ml 混盐溶液, 将 6.10 g NaOH 溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 210 ml 碱溶液。将两种溶液同时加入反应器中反应 6min, 得到的浆液在  $\text{N}_2$  保护下于  $100^\circ\text{C}$  回流晶化 6 小时。过滤, 用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤, 得到 4.52g 其中  $\text{Mg}:\text{Ca}:\text{Ni}=3:1:2$  的  $\text{MgCaNi-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼。

步骤 B. 将上述  $\text{MgCaNi-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼分散于 30ml 乙二醇中, 将 4.05 g 马来酸溶于 5.05ml 乙二醇中, 控制  $\text{pH}>4.0$ , 将马来酸的乙二醇溶液滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中, 加热至回流, 反应 3 小时, 洗涤干燥后制得马来酸插层水滑石。经元素分析测定, 其化学式为:  
 $\text{Mg}_{0.50}\text{Ca}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.17} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}.$

**实施例 6:**

步骤 A. 将 8.20 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.17 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 8.00 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 60 ml 混盐溶液, 将 5.60 g  $\text{NaOH}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 60 ml 碱溶液。将两种溶液通过计量泵  
5 控制以相同流速同时加入反应器中反应 0.5 min, 得到的浆液在  $\text{N}_2$  保护下于  $90^\circ\text{C}$  晶化 6 小时。得到的产品用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤、过滤, 得到 5.63 g  $\text{Mg: Zn: Al}=3: 1: 2$  的  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼。

步骤 B. 将上述  $\text{MgZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$  前体滤饼分散于 10 ml 乙二醇中, 将 2.5 g 丙烯酸溶于 5 ml 乙二醇中, 控制  $\text{pH}>4.0$ , 将丙烯酸的乙二醇溶液  
10 滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中, 加热至回流, 反应 6 小时, 洗涤干燥后制得丙烯酸插层水滑石, 经元素分析测定, 其化学式为:  
 $\text{Mg}_{0.50}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_{0.17} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

**实施例 7:**

步骤 A. 将 10.26 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 7.50 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于脱  
15  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 50ml 混盐溶液, 将 4.8 g  $\text{NaOH}$  溶于脱  $\text{CO}_2$  的去离子水中配成 50ml 碱溶液。将两种溶液同时加入反应器中反应 3min, 在  $\text{N}_2$  保护下于  $100^\circ\text{C}$  回流晶化 6 小时, 过滤、用脱  $\text{CO}_2$  的去离子水洗涤, 得到 4.87g 其中  $\text{Mg: Al}=2: 1$  的水滑石前体滤饼  $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDHs}$ 。

步骤 B. 将上述水滑石前体滤饼分散于 20ml 乙二醇中, 将 1.44 g 丙烯酸  
20 溶于 7.0 ml 乙二醇中, 控制  $\text{pH} > 4.0$ , 将丙烯酸的乙二醇溶液滴加入水滑石前体的乙二醇分散液中, 加热至回流温度, 反应 6 小时, 洗涤、干燥后制得丙烯酸插层水滑石。经元素分析测定, 其化学式为:  
 $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_{0.17} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 。

**对比例:**

25 分别将实施例 1-7 得到的含双键阴离子插层水滑石与普通镁铝水滑石

(其化学式为  $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ ) 按照如表 1 中所列添加量添加到 100 份 PVC 中, 再加入 50 份邻苯二甲酸二异辛酯 (DOP) 和 2 份硬脂酸钙、0.5 份硬脂酸锌, 在 SSR-Z4 型塑料实验机上于 140℃ 混炼 10 分钟, 在 150℃ 条件下压成厚度为 1mm 的薄片并裁成 1cm×1cm 的试片。将试片置于 180±1℃ 的热老化试验箱中进行静态老化实验, 以试片开始出现黑色分解的时间定为热稳定时间, 结果如表 1 所示。

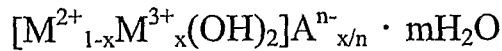
表 1

| 序号 | 水滑石样品      | 水滑石添加量<br>(份) | 热稳定时间<br>(分钟) |
|----|------------|---------------|---------------|
| 1  | /          | 0             | 7             |
| 2  | 镁铝水滑石      | 2.0           | 60            |
| 3  | 实施例 1 的水滑石 | 2.0           | 140           |
| 4  | 实施例 2 的水滑石 | 2.0           | 180           |
| 5  | 实施例 3 的水滑石 | 2.0           | 155           |
| 6  | 实施例 4 的水滑石 | 2.0           | 170           |
| 7  | 实施例 5 的水滑石 | 2.0           | 160           |
| 8  | 实施例 6 的水滑石 | 2.0           | 150           |
| 9  | 实施例 7 的水滑石 | 2.0           | 120           |
| 10 | 镁铝水滑石      | 5.0           | 85            |
| 11 | 实施例 1 的产品  | 5.0           | 175           |
| 12 | 镁铝水滑石      | 9.0           | 135           |
| 13 | 实施例 1 的产品  | 9.0           | 210           |

从表 1 的对比数据看出, 双键阴离子插层水滑石比不含双键阴离子插层水滑石的热稳定性有显著提高。

## 权利要求书

1. 一种含双键有机阴离子插层水滑石，其化学组成式为：



其中， $M^{2+}$ 代表二价金属阳离子  $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、

5  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 中的一种或两种；

$M^{3+}$ 代表三价金属阳离子  $Al^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$

中的一种；

$A^{n-}$ 为含双键有机阴离子马来酸根、丙烯酸根、丁烯酸根、氨基丁烯酸根、油酸根、亚油酸根、亚麻酸根中的一种；

10  $x$ 为 $M^{3+}$ 离子的摩尔分数，其取值范围是  $0.2 \leq x \leq 0.33$ ；

$m$ 为结晶水的数量，其取值范围是  $0 \leq m \leq 2$ 。

2. 根据权利要求1所述的含双键有机阴离子插层水滑石，其特征是所述的 $M^{2+}$ 是 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 中的一种或者两种； $M^{3+}$ 是 $Al^{3+}$ 或 $Ni^{3+}$ ； $A^{n-}$ 是马来酸根、丙烯酸根或丁烯酸根。

15 3. 根据权利要求1所述的含双键有机阴离子插层水滑石，其特征是所述的 $A^{n-}$ 是马来酸根。

4. 如权利要求1所述的含双键有机阴离子插层水滑石在PVC中用作热稳定剂。

1/2

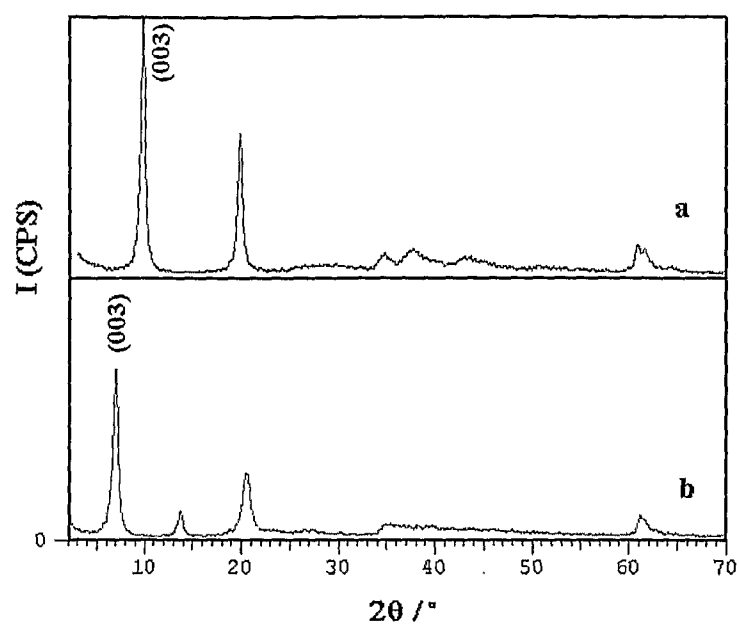


图 1

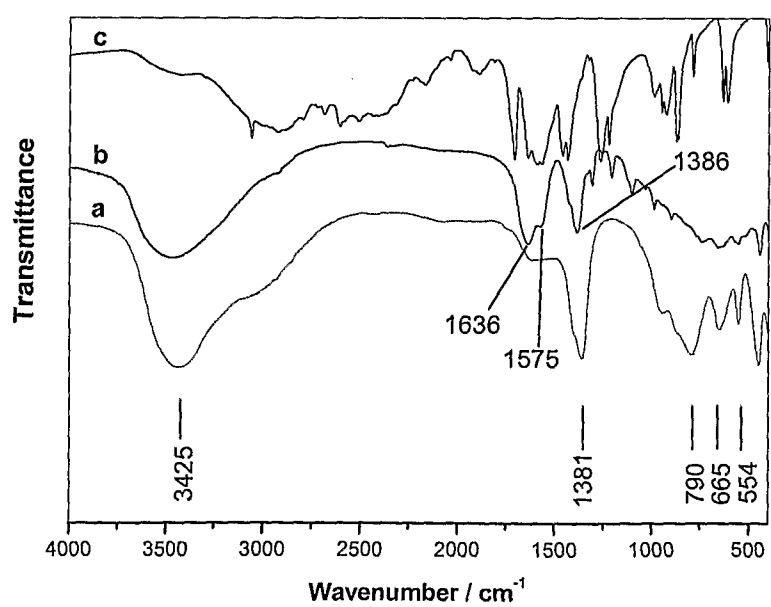


图 2

2/2

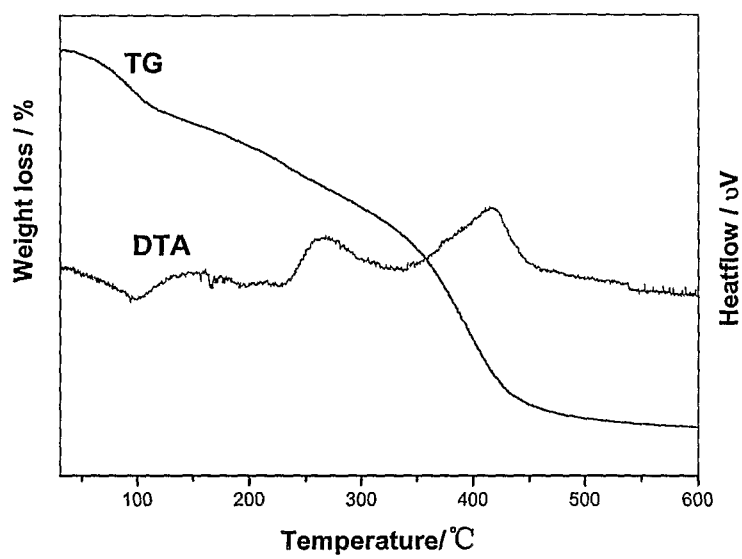


图 3

# PATENT COOPERATION TREATY

# Translation

# PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

|                                                                     |                                                                                                                                                                                          |                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Applicant's or agent's file reference<br><b>GPI06CN0010</b>         | <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div><b>FOR FURTHER ACTION</b></div> <div>see Form PCT/ISA/220<br/>as well as, where applicable, item 5 below.</div> </div> |                                                                                          |
| International application No.<br><b>PCT / CN2006 / 001233</b>       | International filing date ( <i>day/month/year</i> )<br><b>07.June 2006 (07.06.2006)</b>                                                                                                  | (Earliest)Priority date ( <i>day/month/year</i> )<br><b>03. Nov. 2005 (03. 11. 2005)</b> |
| Applicant<br><b>Beijing University of Chemical Technology et al</b> |                                                                                                                                                                                          |                                                                                          |

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

### 1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

☒ the international application in the language in which it was filed

☐ a translation of the international application into \_\_\_\_\_, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (see Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No. III)

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

a. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. \_\_\_\_\_

☐ as suggested by the applicant

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention

b. ☒ none of the figures is to be published with the abstract

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / CN2006 / 001233

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

SEE EXTRA SHEET

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C3 / 08, C09C1 / —, C01F5 / —, C01F7 / —, C07F5 / 06, C07F3 / 02 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNKI, CA

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, EPODOC, WPI, PAJ: hydrotalcite, gavite, wolknerit, brucite, voelknerit, houghite, negative, anion, toxilic, maleic, maleate, acroleic, acrylic, propenoic, acrylate, butenoic, butenic crotonate, vinylacetic, vinylacetate, crotonic, oleic, oleinic, octadecenoic, oleate, linoleic, linolic, linoleate, linolenic, linolenate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN, A, 1545518 (Sunoco Inc R&M)10.Nov.2004, Claims and examples                    | 1-4                   |
| X         | CN, A, 1615312 (Sunoco Inc R&M)11.May.2005, Claims and examples                    | 1-4                   |
| A         | CN, A, 1275442 (Dalian Chem & Physical Inst, Chinese Acad) 6.Dec.2000, Claims      | 1-4                   |
| A         | CN, A, 1289307 (Kyowa Chem Ind. Co. Ltd) 28.Mar. 2001, Claims                      | 1-4                   |
| A         | CN, A, 1468913 (Beijing Univ. of Chem. Tech.) 21.Jan. 2004, Specification page 1—4 | 1-4                   |
| A         | US, A, 4299759 (Kyowa Chemical Ind. Co. Ltd.) 10.Nov. 1981, Examples               | 1-4                   |
| P, X      | CN, A, 1715342 (Beijing Univ. Of Chem. Tech.) 4.Jan. 2006, Specification page 1—3  | 1-4                   |

☐ 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  
28. Aug. 2006 (28.08.2006)

Date of mailing of the international search report  
14 · SEP 2006 (14 · 09 · 2006)

Name and mailing address of the ISA/CN  
The State Intellectual Property Office, the P.R.China  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China  
100088  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Wang, Qibei

Telephone No. 86-10-62085690



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

International application No.

PCT / CN2006 / 001233

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| CN1545518A                                 | 10.11.2004       | WO03018478A2   | 06.03.2003       |
|                                            |                  | US2003078445A1 | 24.04.2003       |
|                                            |                  | AU2002332644A1 | 10.03.2003       |
|                                            |                  | EP1444238A2    | 11.08.2004       |
|                                            |                  | JP2005500971T  | 13.01.2005       |
| CN1615312A                                 | 11.05.2005       | US2005020749A1 | 27.01.2005       |
|                                            |                  | JP2005515230T  | 26.05.2005       |
|                                            |                  | US2003114699A1 | 19.06.2003       |
|                                            |                  | WO03059917A1   | 24.07.2003       |
|                                            |                  | AU2003216043A1 | 30.07.2003       |
| CN1275442A                                 | 06.12.2000       | EP1472262A1    | 03.11.2004       |
|                                            |                  | US6846870B2    | 25.01.2005       |
|                                            |                  | None           |                  |
|                                            |                  | AU2004201812A1 | 27.05.2004       |
|                                            |                  | WO0032515A1    | 08.06.2000       |
| CN1289307A                                 | 28.03.2001       | AU200014113A   | 19.06.2000       |
|                                            |                  | EP1052223A1    | 15.11.2000       |
|                                            |                  | JP2001002408A  | 09.01.2001       |
|                                            |                  | CZ200002791A3  | 14.03.2001       |
|                                            |                  | HU200100823A2  | 28.06.2001       |
| CN1468913A                                 | 21.01.2004       | SK200001150A3  | 08.10.2001       |
|                                            |                  | KR2001034281A  | 25.04.2001       |
|                                            |                  | US6418661B1    | 16.07.2002       |
|                                            |                  | None           |                  |
|                                            |                  | JP55080445A    | 17.06.1980       |
| US4299759A                                 | 10.11.1981       | GB2075989A     | 25.11.1981       |
|                                            |                  | DE3019632A     | 26.11.1981       |
|                                            |                  | FR2483934A     | 11.12.1981       |
|                                            |                  | JP58046146B    | 14.10.1983       |
|                                            |                  | DE3019632C     | 23.02.1984       |
| CN1715342A                                 | 04.01.2006       | GB2075989B     | 26.04.1984       |
|                                            |                  | IT1131263B     | 18.06.1986       |
|                                            |                  | None           |                  |
|                                            |                  |                |                  |
|                                            |                  |                |                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / CN2006 / 001233

### CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C3 / 08 (2006.01) i

C07F5 / 06 (2006. 01) i

# 专 利 合 作 条 约

## PCT

### 国际检索报告

(PCT18 和细则 43 和 44)

|                                |                                          |                                                   |
|--------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 申请人或代理人的档案号<br>GPI06CN0010     | 关于后续<br>行 为                              | 见国际检索报告的传送通知书 (PCT/ISA/220 表)<br>和, 适用时, 见下面第 5 项 |
| 国际申请号<br>PCT / CN2006 / 001233 | 国际申请日(日/月/年)<br>07.6 月 2006 (07.06.2006) | (最早的)优先权日(日/月/年)<br>03.11 月 2005 (03.11.2005)     |
| 申请人<br>北京化工大学 等                |                                          |                                                   |

按照条约 18 由国际检索单位作出的国际检索报告送交申请人。报告副本送交国际局。

本国际检索报告总 4 页。

☐ 它还附有本报告所引用的各现有技术文件的副本。

#### 1. 报告的基础

a、关于语言, 进行国际检索基于:

☒ 申请提出时使用的语言。

☐ 该申请的\_\_\_\_语言译文, 为了国际检索的目的提供该种语言的译文(细则 12.3(a)和 23.1(b))。

b、☐ 关于国际申请中所公开的核苷酸和/或氨基酸序列表, 见第 I 栏。

2. ☐ 某些权利要求被认为是不能检索的(见第II 栏)。

3. ☐ 缺乏发明的单一性(见第III 栏)。

#### 4. 关于发明名称,

☒ 同意申请人提出的发明名称。

☐ 发明名称由本国际检索单位确定如下:

#### 5. 关于摘要,

☒ 同意申请人提出的摘要。

☐ 根据细则 38.2(b)摘要(抄录在第 IV 栏中)由本国际检索单位制定。自本国际检索报告邮寄日起一个月内, 申请人可以向本单位提出意见。

#### 6. 关于附图,

a.随摘要一起公布的附图是: \_\_\_\_\_

☐ 按照申请人建议的。

☐ 因为申请人没有建议一幅图。

☐ 因为该图能更好地表示发明的特征。

b. ☒ 无摘要附图

## 国际检索报告

国际申请号

PCT / CN2006 / 001233

## A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(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)

C09C3 / 08, C09C1 / -, C01F5 / -, C01F7 / -, C07F5 / 06, C07F3 / 02 (2006.01)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNKI, CA

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))

CPRS, EPODOC, WPI, PAJ: 水滑石, 阴离子, 马来酸, 丙烯酸, 丁烯酸, 油酸, 亚油酸, 亚麻酸, hydrotalcite, gavite, wolknert, brucite, voelknert, houghite, negative, anion, toxilic, maleic, maleate, acroleic, acrylic, propenoic, acrylate, butenoic, butenic, crotonate, vinylacetic, vinylacetate, crotonic, oleic, oleinic, octadecenoic, oleate, linoleic, linolic, linoleate, linolenic, linolenate

## 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    | CN, A, 1545518 (桑诺克公司) 10.11 月 2004, 权利要求书及实施例                      | 1-4     |
| X    | CN, A, 1615312 (桑诺克公司) 11.5 月 2005, 权利要求书及实施例                       | 1-4     |
| A    | CN, A, 1275442 (中国科学院大连化学物理研究所) 6.12 月 2000, 权利要求书                  | 1-4     |
| A    | CN, A, 1289307 (协和化学工业株式会社) 28.3 月 2001, 权利要求书                      | 1-4     |
| A    | CN, A, 1468913 (北京化工大学) 21.1 月 2004, 说明书 1-4 页                      | 1-4     |
| A    | US, A, 4299759 (KYOWA Chemical Industry Co. Ltd.) 10.11 月 1981, 实施例 | 1-4     |
| P, X | CN, A, 1715342 (北京化工大学) 4.1 月 2006, 说明书 1-3 页                       | 1-4     |

☐ 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

“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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

28.8 月 2006 (28.08.2006)

国际检索报告邮寄日期

14 · 9 月 2006 (14 · 09 · 2006)

中华人民共和国国家知识产权局(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

受权官员

王启北

电话号码: (86-10) 62085690



国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT / CN2006 / 001233

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利           | 公布日期       |
|------------------|------------|----------------|------------|
| CN1545518A       | 10.11.2004 | WO03018478A2   | 06.03.2003 |
|                  |            | US2003078445A1 | 24.04.2003 |
|                  |            | AU2002332644A1 | 10.03.2003 |
|                  |            | EP1444238A2    | 11.08.2004 |
|                  |            | JP2005500971T  | 13.01.2005 |
|                  |            | US2005020749A1 | 27.01.2005 |
| CN1615312A       | 11.05.2005 | JP2005515230T  | 26.05.2005 |
|                  |            | US2003114699A1 | 19.06.2003 |
|                  |            | WO03059917A1   | 24.07.2003 |
|                  |            | AU2003216043A1 | 30.07.2003 |
|                  |            | EP1472262A1    | 03.11.2004 |
|                  |            | KR2001034281A  | 25.04.2001 |
|                  |            | US6846870B2    | 25.01.2005 |
| CN1275442A       | 06.12.2000 | 无              |            |
| CN1289307A       | 28.03.2001 | AU2004201812A1 | 27.05.2004 |
|                  |            | WO0032515A1    | 08.06.2000 |
|                  |            | AU200014113A   | 19.06.2000 |
|                  |            | EP1052223A1    | 15.11.2000 |
|                  |            | JP2001002408A  | 09.01.2001 |
|                  |            | CZ200002791A3  | 14.03.2001 |
|                  |            | HU200100823A2  | 28.06.2001 |
|                  |            | SK200001150A3  | 08.10.2001 |
|                  |            | US6418661B1    | 16.07.2002 |
| CN1468913A       | 21.01.2004 | 无              |            |
| US4299759A       | 10.11.1981 | JP55080445A    | 17.06.1980 |
|                  |            | GB2075989A     | 25.11.1981 |
|                  |            | DE3019632A     | 26.11.1981 |
|                  |            | FR2483934A     | 11.12.1981 |
|                  |            | JP58046146B    | 14.10.1983 |
|                  |            | DE3019632C     | 23.02.1984 |
|                  |            | GB2075989B     | 26.04.1984 |
|                  |            | IT1131263B     | 18.06.1986 |
| CN1715342A       | 04.01.2006 | 无              |            |

国际检索报告

国际申请号

PCT / CN2006 / 001233

主题的分类

C09C3 / 08 (2006.01) i

C07F5 / 06 (2006.01) i