

(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



(10) 国际公布号
WO 2012/122746 A1

(43) 国际公布日
2012年9月20日 (20.09.2012)

- (51) 国际专利分类号:
C07D 213/61 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/075369
- (22) 国际申请日: 2011年6月7日 (07.06.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110060563.6 2011年3月13日 (13.03.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **联化科技股份有限公司 (LIANHE CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国浙江省台州市黄岩区江口开发区永椒路8号, Zhejiang 318020 (CN)。 **江苏联化科技有限公司 (JIANGSU LIANHE CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国江苏省盐城市响水县生态化工园区, Jiangsu 224600 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **王萍 (WANG, Ping)** [CN/CN]; 中国浙江省台州市黄岩区江口开发区永椒路8号, Zhejiang 318020 (CN)。 **樊小彬 (FAN, Xiaobin)** [CN/CN]; 中国浙江省台州市黄岩区江口开发区永椒路8号, Zhejiang 318020 (CN)。 **张俊涛 (ZHANG, Juntao)** [CN/CN]; 中国浙江省台州市黄岩区江口开发区永椒路8号, Zhejiang 318020 (CN)。

叶芳胜 (YE, Fangsheng) [CN/CN]; 中国浙江省台州市黄岩区江口开发区永椒路8号, Zhejiang 318020 (CN)。

(74) 代理人: **台州蓝天知识产权代理有限公司 (TAIZHOU LANTIAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY)**; 中国浙江省台州市椒江区爱华路18号新台州大厦25F, Zhejiang 318000 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 2,3-DICHLOROPYRIDINE

(54) 发明名称: 一种2, 3-二氯吡啶的制备方法

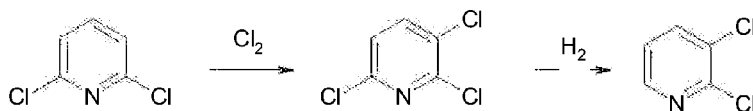


图1 / Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing 2,3-dichloropyridine, which comprises the following steps: (1). chlorination: reacting 2,6-dichloropyridine with chlorine gas in the presence of a catalyst to obtain 2,3,6-trichloropyridine; (2). hydrogenation: hydrogenating 2,3,6-trichloropyridine in an organic solvent in the presence of an acid-binding agent and a catalyst; (3). post-processing: cooling the aforementioned reaction mixture, adding water to dissolve the acid-binding agent hydrochloride, standing to separate the water layer after filtrating, extracting the organic solvent layer with a hydrous acid at least three times, combining the hydrous acid layer, adding water to dilute to separate the solid, filtering and drying it to obtain 2,3-dichloropyridine.

(57) 摘要:

公开了一种2,3-二氯吡啶的制备方法, 该方法包括以下步骤: (1). 氯化反应: 将2,6-二氯吡啶与氯气在存在催化剂的情况下反应得到2,3,6-三氯吡啶; (2). 氢化反应: 将2,3,6-三氯吡啶在有机溶剂中在存在缚酸剂和催化剂的情况下进行氢化; (3). 后处理操作: 将前述反应混合物冷却, 加水溶解缚酸剂盐酸盐, 过滤后静置分离水层, 将有机溶剂层用含水酸至少萃取三次, 合并含水酸层, 加水稀释析出固体, 过滤, 干燥得2,3-二氯吡啶。

WO 2012/122746 A1

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种 2, 3-二氯吡啶的制备方法

技术领域

本发明涉及一种化学合成方法，具体地说涉及一种广泛应用于医药与农药领域的重要精细化工中间体 2, 3-二氯吡啶的制备方法。

背景技术

2, 3-二氯吡啶是一种重要的精细化工中间体，它广泛应用于医药和农药领域，关于 2, 3-二氯吡啶的合成方法国内外均有报道，这些方法的化学过程各有不同，主要有以下几种：

1、在 US4515953 和 SU652177 专利文献中均公开了吡啶或盐酸吡啶的液相氯化。但是，该方法得到的产物除了 2, 3-二氯吡啶，还包括其它许多氯代的吡啶混合物，而且该方法需要多步纯化步骤萃取后才能得到 2, 3-二氯吡啶。

2、在 US62242631 专利文献中以及 Bay 等人在 J. Org. Chem. 1988, 53, 12, 2858-9 的研究论文公开了用苯基四氯化磷 (phenylphosphorous tetrachloride) (PPTC) 和苯基二氯化磷 (benzenephosphorous dichloride) (BPOD) 卤化 2-氯-3-硝基吡啶制备 2, 3-二氯吡啶的方法。

3、Den Hertog 等人在 Rec.Des Trav.Chimi.Des Pays-Bas et de la Belgique, 1950, 69, 673-99 中也公开了几种氯吡啶衍生物的制备，主要是通过用亚硝酸钠、铜粉和盐酸处理 2-氯-3-氨基吡啶来制备 2, 3-二氯吡啶的方法。但是，在该文献中却没有明确公开萃取和纯化 2, 3-二氯吡啶的步骤。

4、在 W02005070888 的专利文献中公开了制备 2, 3-二氯吡啶的四步方法，其中在盐酸水溶液中将 3-氨基-2-氯吡啶与碱金属的亚硝酸盐接触生成重氮盐；然后在铜催化剂（其中至少约 50%的铜是铜（II）氧化态的存在）和任选有机溶剂存在下分解得到 2, 3-

二氯吡啶。该方法中所用 3-氨基-2-氯吡啶用三步制备，包括烟酰胺的霍夫曼重排得到 3-氨基吡啶，3-氨基吡啶与盐酸接触形成 3-氨基吡啶盐酸盐；3-氨基吡啶盐酸盐用氯化剂即氯，或盐酸和过氧化氢的混合物氯化生成 3-氨基-2-氯吡啶。

5、在 CN1807414 和 CN101302190 专利文献中公开的是以 3-氨基吡啶为起始原料，在浓盐酸和双氧水存在下，用亚硝酸钠重氮化得到重氮盐，该重氮盐再氯化得到 2, 3-二氯吡啶。该发明各中间产物不纯化、不起锅，在同一只反应锅中完成全部工序，用常规方法分离提纯。

综上所述，现有技术中 2, 3-二氯吡啶的制备主要是以 3-氨基吡啶为起始原料经氯代、重氮化再水解氯代的方法合成，该合成方法步骤较多，以 3-氨基吡啶为起始原料的生产成本也较高，而且重氮化、氯化操作也会产生大量废液，对环境污染严重，制约了该产品的工业化生产规模。

发明内容

有鉴于此，为了解决上述现有 2, 3-二氯吡啶的制备方法中存在的原料价格高，合成步骤较多，反应类型复杂等问题，本发明提供一种原料价廉易得，工艺简便，收率高且对环境友好，适于工业化生产的 2, 3-二氯吡啶的新的制备方法。

本发明一种 2, 3-二氯吡啶的制备方法包括如下步骤

A、氯化反应：以 2, 6-二氯吡啶为原料，与催化剂混合后升温，通入氯气进行氯化反应，待反应充分后，降温、减压精馏，即得 2, 3, 6-三氯吡啶；

进一步地，

所述氯化反应中的催化剂选自一种常见的 Lewis 酸：三氧化硫、三氟化硼、三氯化铁或三氯化铝，该催化剂的用量为 2, 6-二氯吡啶摩尔用量的 0.01~1.00 倍，优选 0.01~0.50 倍。

所述氯化反应中的温度通常是 50-300℃，优选 100~200℃。

所述氯化反应中的精馏过程中产生的低浓度馏出液还可套用至下批重新反应或套用

至下批重新精馏提纯。

B、氢化反应：将所得 2, 3, 6-三氯吡啶与缚酸剂、金属催化剂、有机溶剂投至反应器中, 在压力范围为 0-10MPa 下, 升温后通入氢气进行氢化反应, 测得反应液 pH 为 4~8 时, 停止通氢气。所述 2, 3, 6-三氯吡啶与缚酸剂的摩尔比为 1: 0.1~0.5, 优选 1: 0.3~0.5。

氢化反应中的压力范围优选 0-5MPa。氢化中的反应温度通常是 20-200℃, 优选 20-150℃。

进一步地,

所述氢化反应中的缚酸剂选自有机碱或无机碱化合物。所述有机碱化合物选自吡啶、三乙胺、醇的碱金属盐类、烷基金属锂化合物或胺基锂化合物中的一种; 优选吡啶或三乙胺。

其中, 醇的碱金属盐类选自甲醇钠、乙醇钾或叔丁醇钾中的一种; 烷基金属锂化合物选自丁基锂或苯基锂中的一种; 胺基锂化合物选自二异丙基胺基锂或六甲基二硅胺基锂; 所述碱金属的氢氧化物类选自氢氧化钠或氢氧化钾; 碱金属的碳酸盐类和碳酸氢盐类选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾中的一种; 乙酸盐类选自乙酸钠或乙酸钾。所述无机碱化合物选自碱金属的氢氧化物类、碱金属的碳酸盐类和碳酸氢盐类、乙酸盐类中的一种。

所述氢化反应中的金属催化剂选自单金属催化剂、多金属催化剂、负载型或非负载型金属催化剂中的一种。所述单金属催化剂选自铂、钯、钴或镍中的一种; 所述多金属催化剂选自二元合金催化剂铜-镍、铜-钯、钯-银、铂-金或铂-铜中的一种; 所述负载型金属催化剂选自铂炭或钯炭; 所述非负载型金属催化剂选自雷尼镍、雷尼铜或雷尼钴中的一种; 优选铂炭、钯炭、雷尼镍或雷尼铜中的一种。

所述氢化反应中的有机溶剂选自酯类、醚类、芳烃类、腈类中的一种, 或者几种的任意混合物; 所述酯类选自乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯, 所述醚类选自乙醚、甲基

叔丁基醚、四氢呋喃或对二噁烷，所述芳烃类选自苯、甲苯或氯苯，所述腈类选自乙腈或丙腈；优选甲苯或乙酸乙酯。

C、后处理操作：将上述反应液降至室温，加水溶解缚酸剂盐酸盐，过滤，将滤液静置分层，分离水层后，将有机溶剂层用含水酸萃取至少三次以上，再将萃取后的含水酸层合并起来加水稀释，析出固体，过滤，得 2,3-二氯吡啶湿品，将该湿品烘干，即得 2,3-二氯吡啶产品。

进一步地，

所述后处理操作中加水溶解缚酸剂盐酸盐后过滤出的催化剂可回收套用。

所述后处理操作中的有机溶剂层通过补加 2,3,6-三氯吡啶和有机溶剂还可回收作为下批原料。

所述后处理操作中的含水酸选自可溶于水的无机酸或有机酸中的一种；无机酸选自盐酸、硫酸、碳酸、磷酸或硝酸中的一种；有机酸选自低级羧酸：甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸或正戊酸中的一种。

所述后处理操作中的含水酸与 2,3,6-三氯吡啶摩尔比为 1~5:1。

更进一步地，所述后处理操作中的有机酸还可选自水杨酸或苯磺酸。

本发明的反应式中（见图 1）：以 2,6-二氯吡啶为起始原料与氯气发生氯化反应，得到 2,3,6-三氯吡啶，再将 2,3,6-三氯吡啶加氢还原制备得到 2,3-二氯吡啶。由此可见，本发明的工艺路线新颖简单，且采用高效分离回收技术，降低生产成本的同时对环境友好，是一条适应工业化生产的绿色工艺。

附图说明

图 1 是本发明的反应式图。

下面再以实施例方式对本发明作进一步说明，给出本发明的实施细节，但是并不是旨在限定本发明的保护范围。

具体实施方式

实施例 1

氯化反应

称取 2,6-二氯吡啶 1480.0g 和无水 FeCl_3 89.2g 于 2000ml 四口烧瓶中混合后升温, 当温度达到 100~120°C 时通入氯气, 待反应充分后, 降温至 100°C, 减压精馏, 于 -0.1MPa, 顶温 118~124°C 下收集产品馏分, 精馏过程中产生的低浓度馏出液还可套用至下批重新反应或套用至下批重新精馏提纯。套用后最终得到 2,3,6-三氯吡啶 1715.0g, 套用后总收率为 94.0%, 纯度 $\geq 99.5\%$ 。

氢化反应

将氯化反应中制得的 2,3,6-三氯吡啶 557.8g、三乙胺 123.5g、钯炭 8.4g、甲苯 1673g 一次性投至反应器中, 升温至 60~80°C, 通入氢气进行氢化反应, 测得反应液的 pH 为 4~8 时, 停止通氢气, 氢化反应结束。

后处理操作

将上述反应液降至室温, 加水 420g 溶解三乙胺盐酸盐, 过滤, 加入水 30g 和甲苯 30g 洗涤滤饼, 滤饼为钯炭, 可回收套用。将滤液静置分层, 分离水层后用 200g 盐酸萃取甲苯层三次。萃取后的溶液通过补加 2,3,6-三氯吡啶和甲苯, 还可循环套用至下批反应。将萃取后的盐酸层合并起来加入水 1630g 稀释, 有固体产品析出, 过滤后, 再用水 100g 洗涤 (洗涤后产生的废水可回收套用至萃取阶段), 得到 2,3-二氯吡啶湿品, 烘干后得到 2,3-二氯吡啶干品。套用后产品总质量为 387.7g, 收率为 85.7%, 纯度 $\geq 99.5\%$ 。

实施例 2

氯化反应

称取 2,6-二氯吡啶 299.2g 和回收的馏分液 533.7g (其中 2,6-二氯吡啶占 86.1%, 2,3,6-三氯吡啶占 9%), 与无水 AlCl_3 36.5g 置于 1000ml 四口烧瓶中混合, 升温到 120~140°C 时通入氯气, 待反应完全后, 降温至 100°C, 减压精馏, 于 -0.1MPa, 顶温 118~124°C 下收集产品馏分, 蒸出的低浓度产物可套用至下批重新反应或套用至下批重新精

馏提纯；套用后最终得到 2,3,6-三氯吡啶 890.7g，套用后总收率为 95.2%，纯度 \geq 99.5%。

氢化反应

可将实施例 1 中回收的 2,3,6-三氯吡啶的甲苯溶液 1340g，再补加 2,3,6-三氯吡啶 410.5g，以及甲苯 348g，折合 2,3,6-三氯吡啶 562.7g，再加入吡啶 85.1g、回收的钯炭 5.6g，一次性投至反应器中，升温至 60~80℃，通氢气反应，测 pH 为 4~8 则停止通氢气，氢化反应结束。

后处理操作

将上述反应液降至室温，加水 400g 溶解吡啶盐酸盐，过滤，加入水 30g 和甲苯 30g 洗涤滤饼，滤饼为钯炭。将滤液静置分层，分离水层后用 200g 盐酸萃取甲苯层三次。萃取后的溶液通过补加 2,3,6-三氯吡啶和甲苯，还可循环套用至下批反应。将萃取后的盐酸层合并起来加入水 1650g 稀释，有固体产品析出，过滤后，再用水 120g 洗涤（洗涤后产生的废水可回收套用至萃取阶段），得到 2,3-二氯吡啶湿品，烘干后得到 2,3-二氯吡啶干品。套用后产品总质量为 388.9，收率为 85.4%，纯度 \geq 99.5%。

权利要求书

1、一种 2, 3-二氯吡啶的制备方法, 其特征在于: 包括如下步骤

(1) 氯化反应: 以 2, 6-二氯吡啶为原料, 与催化剂混合后升温, 通入氯气进行氯化反应, 待反应充分后, 降温、减压精馏, 即得 2, 3, 6-三氯吡啶;

(2) 氢化反应: 将所得 2, 3, 6-三氯吡啶与缚酸剂、金属催化剂、有机溶剂投至反应器中, 在压力范围为 0-10MPa 下, 升温后通入氢气进行氢化反应, 测得反应液 pH 为 4~8 时, 停止通氢气; 所述 2, 3, 6-三氯吡啶与缚酸剂的摩尔比为 1: 0.1~0.5;

(3) 后处理操作: 将上述反应液降至室温, 加水溶解缚酸剂盐酸盐, 过滤, 将滤液静置分层, 分离水层后, 将有机溶剂层用含水酸萃取至少三次以上, 再将萃取后的含水酸层合并起来加水稀释, 析出固体, 过滤, 得 2, 3-二氯吡啶湿品, 将该湿品烘干, 即得 2, 3-二氯吡啶产品。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于:

所述氯化反应中的催化剂选自三氧化硫、三氟化硼、三氯化铁或三氯化铝, 该催化剂的用量为 2, 6-二氯吡啶摩尔用量的 0.01~1.00 倍;

所述氯化反应中的温度是 100~200℃;

所述氯化反应中的精馏过程中产生的低浓度馏出液还可套用至下批重新反应或套用至下批重新精馏提纯。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于:

所述氯化反应中的催化剂的用量为 2, 6-二氯吡啶摩尔用量的 0.01~0.50 倍。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于:

所述氢化反应中的缚酸剂选自有机碱或无机碱化合物; 所述有机碱化合物选自吡啶、三乙胺、醇的碱金属盐类、烷基金属锂化合物或胺基锂化合物中的一种; 所述无机碱化合物选自碱金属的氢氧化物类、碱金属的碳酸盐类和碳酸氢盐类、乙酸盐类中的一种;

所述氢化反应中的金属催化剂选自单金属催化剂、多金属催化剂、负载型或非负载型金属催化剂中的一种；

所述氢化反应中的有机溶剂选自酯类、醚类、芳烃类、腈类中的一种，或者几种的任意混合物。

5、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于：

所述醇的碱金属盐类选自甲醇钠、乙醇钾或叔丁醇钾中的一种；所述烷基金属锂化合物选自丁基锂或苯基锂中的一种；所述胺基锂化合物选自二异丙基胺基锂或六甲基二硅胺基锂；所述碱金属的氢氧化物类选自氢氧化钠或氢氧化钾；所述碱金属的碳酸盐类和碳酸氢盐类选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾中的一种；所述乙酸盐类选自乙酸钠或乙酸钾；

所述单金属催化剂选自铂、钯、钴或镍中的一种；所述多金属催化剂选自二元合金催化剂铜-镍、铜-钯、钯-银、铂-金或铂-铜中的一种；所述负载型金属催化剂选自铂炭或钯炭；所述非负载型金属催化剂选自雷尼镍、雷尼铜或雷尼钴中的一种；

所述酯类选自乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯，所述醚类选自乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃或对二噁烷，所述芳烃类选自苯、甲苯或氯苯，所述腈类选自乙腈或丙腈。

6、根据权利要求4或5所述的制备方法，其特征在于：

所述缚酸剂选自吡啶或三乙胺；

所述金属催化剂选自铂炭、钯炭、雷尼镍或雷尼铜中的一种；

所述有机溶剂选自甲苯或乙酸乙酯。

7、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于：

所述氢化反应中的压力范围是0-5MPa；

所述氢化中的反应温度是20-150℃；

所述氢化反应中2, 3, 6-三氯吡啶与缚酸剂的摩尔比为1: 0.3~0.5。

8、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于：

所述后处理操作中加水溶解缚酸剂盐酸盐后过滤出的催化剂可回收套用；

所述后处理操作中的有机溶剂层通过补加 2, 3, 6-三氯吡啶和有机溶剂还可回收作为下批原料；

所述后处理操作中的含水酸选自可溶于水的无机酸或有机酸中的一种；无机酸选自盐酸、硫酸、碳酸、磷酸或硝酸中的一种；有机酸选自低级羧酸：甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸或正戊酸中的一种；

所述后处理操作中的含水酸与 2, 3, 6-三氯吡啶摩尔比为 1~5:1。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：所述的有机酸还可选自水杨酸或苯磺酸。

1/1

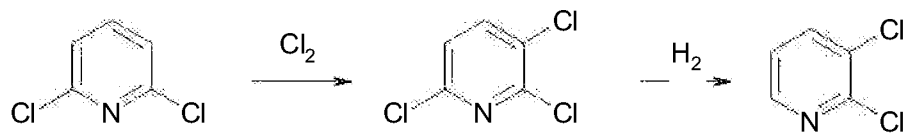


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/075369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 213/61 (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)

IPC: C07D 213

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, REGISTRY, CAPLUS, CASREACT(STN), TRICHLOROPYRIDINE, DICHLOROPYRIDINE, TRICHLORO, DICHLORO, PYRIDINE, HYDROGEN+, CHLORI+, +CHLORO+, 2402-78-0, 6515-09-9, 2402-77-9

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP1193246A (DAICEL CHEM IND LTD), 03 Aug. 1989 (03.08.1989), see "The means for solving a technical problem" section and example 1	1-9
Y	CHEN Xu et al., The Synthesis of 2,3,6-Trichloropyridine, Speciality Petrochemicals, 2000, No. 3, pages 38-40, see sections 1.3.2 and 2.2	1-9
A	CN101774966A (JUBILANT ORGANOSYS LTD), 14 July 2010 (14.07.2010), see the whole document	1-9
A	FENG Cun et al., One-pot Synthesis of 2,3-Dichloropyridine, Fine Chemical Intermediates, 2008, Vol. 38, No. 5, pages 19-21 and 45, see the whole document	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 July 2011 (16.07.2011)	Date of mailing of the international search report 25 Aug. 2011 (25.08.2011)
--	--

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

LIN, Lin

Telephone No. (86-10)62084382

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/075369

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP1193246A	03.08.1989	JP2523753B2	14.08.1996
CN101774966A	14.07.2010	US2010160641A1	24.06.2010
		INDEL200802891A	02.07.2010

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/075369

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP1193246A	03.08.1989	JP2523753B2	14.08.1996
CN101774966A	14.07.2010	US2010160641A1	24.06.2010
		INDEL200802891A	02.07.2010