

(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
2019 年 6 月 27 日 (27.06.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/119476 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 1/52 (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/118444

(22) 国际申请日: 2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711390381.9 2017 年 12 月 21 日 (21.12.2017) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: 李星(LI, Xing); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 苏兆阳(SU, Zhaoyang); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 杨艳玲(YANG, Yanling); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYMERIC SILICIC ACID POLYMERIC ZIRCONIUM CHLORIDE INORGANIC HIGH-MOLECULAR FLOCCULANT

(54) 发明名称: 一种聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a polymeric silicic acid polymeric zirconium chloride inorganic high-molecular flocculant. Through the copolymerization of polymeric zirconium chloride and polymeric silicic acid, Si-O-Zr bonds are formed, such that the length of the flocculant molecular chain is increased, the adsorption bridge is strengthened, the sweep flocculation is strengthened, the removal capacity on organic pollutants under a low-temperature condition is strong, and the formed flocs have large sizes and settle easily.

(57) 摘要: 一种聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法, 其通过聚合氯化锆与聚硅酸发生共聚作用, 形成了 Si—O—Zr 键使得该絮凝剂分子链增长, 强化了吸附架桥和网捕卷扫作用, 在低温条件下对有机污染物去除能力强, 形成的絮体尺寸大且易于沉降。



WO 2019/119476 A1

一种聚合硅酸聚合氯化铝无机高分子絮凝剂的制备方法

技术领域

本发明属给水处理领域，特别涉及一种聚合硅酸聚合氯化铝高效絮凝剂的制备方法。

背景技术

混凝是水处理工艺中的重要单元。在过去的近百年的工程应用中，铝盐和铁盐一直作为常规絮凝剂在水处理过程中发挥着重要的作用。然而，随着现代科技以及医学的进步，也逐渐意识到并发现铝盐和铁盐絮凝剂在给水厂中应用的一些不足。例如：铝盐的毒性问题及低温除浊能力差等问题；铁盐的腐蚀性问题以及出水发黄等问题。因此，新型高效絮凝剂的研制受到业内广泛关注。近年来，相关的研究主要集中在钛盐絮凝剂的开发利用上，并且取得了诸多的研究成果。除此之外，铝盐絮凝剂的研制也逐渐受到业内的重视。

铝盐絮凝剂相比常规絮凝剂（如：铝盐和铁盐絮凝剂）对有机物的去除效果有显著的提升，且形成的絮体尺寸较大，结构更加密实、沉降性能更加。特别是铝盐絮凝剂可在以有机物为主的原水（没有颗粒物）中仍可形成尺寸较大且密实的絮体，而铁盐和铁盐在此种水质下形成的絮体较小、结构疏松且难以沉降。然而，铝盐絮凝剂（特指无机低分子铝盐）在低温条件下絮体形成受阻，对污染物的去除效果较差，不及铝盐和铁盐絮凝剂。

因此，制备出在低温条件下仍能形成大尺寸密实絮体的高效铝盐絮凝剂是水处理领域研究人员进一步开发利用铝盐絮凝剂的技术难题。为此，本案发明人针对该问题，提出了一种聚合硅酸聚合氯化铝高效絮凝剂的制备方法，以克服无机低分子铝盐在低温条件下对污染物去除效果差的缺点。

发明内容

本发明的目的是针对低温条件下无机低分子铝盐絮凝剂对污染物去除效

果差的问题，提供一种适用于低温条件的高分子锆盐絮凝剂的制备方法，特别涉及一种聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法。

本发明的技术原理在于：在聚合氯化锆溶液中加入聚硅酸溶液，聚合氯化锆与聚硅酸发生相互作用，形成了 Si—O—Zr 键，使得该絮凝剂分子链增长，克服了无机低分子锆盐在低温条件下形成絮体受阻的缺点，强化了吸附架桥和网捕卷扫作用，形成絮体尺寸较大，对污染物去除能力较强。

为实现上述目的，本发明提供的一种聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂，可以通过如下方法得到：

(1) 称取原料，配制溶液；

(2) 将硅酸钠溶液逐滴加入 0.2~0.3 mol/L 的稀硫酸中，室温 20~25°C 下持续以 500~600rpm 搅拌，控制反应过程中混合液的 pH 值 < 2 ，静置熟化 3~4 小时，得到聚硅酸溶液；

(3) 将氢氧化钠溶液逐滴加入至四氯化锆溶液中，室温 20~25°C 下持续以 500~600 rpm 持续搅拌至溶液呈无色透明后，静置熟化 3~4 小时，得到碱化度 (B) 为 0.5~2.0 的聚合氯化锆溶液；

(4) 量取聚硅酸溶液，控制 Zr/Si 摩尔比为 5~20: 1，逐滴加入到聚合氯化锆溶液中，此过程在室温 20~25°C 及以 500~600rpm 持续搅拌下进行，并于滴定结束后继续在室温 20~25°C 下以 500~600rpm 持续搅拌 5~6 小时后，静置熟化 20~24 小时，得到聚合硅酸聚合氯化锆溶液。

所述方法中，步骤 (2) 中的聚硅酸溶液的浓度以硅计为 0.08~0.12 mol/L。

所述方法中，步骤 (3) 中的聚合氯化锆溶液的浓度以锆计为 0.2~0.3 mol/L。

所述方法中，步骤 (4) 中 Zr/Si 摩尔比，当待处理原水水温 $< 5^\circ\text{C}$ 时，应选自 5~10:1 范围；当待处理原水水温处于 5~10°C 范围时，应选自 10~20:1 范围。

本发明的技术优势、可取得如下预期的技术效果：

(1) 在低温条件下，聚合硅酸聚合氯化锆絮凝剂对有机物去除效果较好，形成的絮体尺寸较大、密实且沉降性能良好。

(2) 聚合硅酸与聚合氯化铝复配后制备的新型絮凝剂稳定性好, 可储存 1~2 个月。

(3) 操作方法简单易行, 原料易得, 成本低廉, 实际应用的可能性较大。

具体实施方式

实施例 1

取北京市内某河水作为试验用原水, 原水浊度为 21.8 NTU, DOC 为 12.3 mg/L, pH 值为 7.3, 水温为 8.8°C。

使用本发明的方法制备的絮凝剂对上述河水进行混凝试验, 此试验的过程为混凝试验开始时投加絮凝剂, 同时以 500 rpm 进行 1 min 快速搅拌, 然后以 50 rpm 进行 15 min 的慢速搅拌, 最后静沉 15 min 后测沉后水水质。

当处理水温处于 5~10°C 范围时, 在制备聚合硅酸聚合氯化铝过程中 Zr/Si 摩尔比应选自 10~20:1 范围, 具体的制备过程如下:

(1) 称取 7.4039 g 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于 50 mL 的去离子水中, 使用注射泵以 0.1 mL/min 的速度逐滴加入 0.2 mol/L 的稀硫酸中, 滴加过程在室温 25°C 下进行并持续以 550 rpm 搅拌, 用 0.6 mol/L 的稀硫酸控制反应过程中混合液的 pH 值为 1.5, 静置熟化 3 小时后, 定容至 250 mL 的容量瓶中得到 0.1 mol/L 的聚硅酸溶液;

(2) 将 50 mL 的 0.4 mol/L 氢氧化钠溶液使用注射泵以 0.1 mL/min 的速度逐滴加入至 50 mL 的 0.4 mol/L 四氯化铝溶液中, 滴加过程在室温 25°C 下进行并持续以 550 rpm 搅拌至溶液呈无色透明后, 静置熟化 3 小时, 得到碱化度 (B) 为 1.0 的 0.2 mol/L 聚合氯化铝溶液;

(3) 取 20 mL 的 0.1 mol/L 聚硅酸溶液, 使用注射泵以 0.05 mL/min 的速度逐滴加入到 100 mL 的 0.2 mol/L 聚合氯化铝溶液中, 此过程在室温 25°C 及以 550 rpm 持续搅拌下进行, 并于滴定结束后继续在室温 25°C 下以 550 rpm 持续搅拌 6 小时后, 静置熟化 20 小时, Zr/Si 摩尔比为 10: 1 得到聚合硅酸聚合氯化铝絮凝剂。

试验结果如下：

药剂	投量 (以锆计, mM)	沉后水浊度 (NTU)	沉后水 DOC (mg/L)
四氯化锆	0.8	1.6	2.7
聚合硅酸聚合 氯化锆	0.5	1.8	2.2

说明采取本案的发明方法制备的 Zr/Si 摩尔比为 10: 1 得到聚合硅酸聚合氯化锆较单独使用四氯化锆作为絮凝剂而言，在投量（以锆计）降低 37.5% 的条件下，对浊度和有机物的去除率水平相当，证明了本案提出的新方法制备的聚合硅酸聚合氯化锆的处理低温原水的高效性。

实施例 2

于 11 月取北京某公园湖水作为试验用水，原水浊度为 6.6NTU，DOC 为 6.3 mg/L，pH 值为 7.5，水温为 3.2°C。

使用本发明的方法制备的絮凝剂对上述原水进行混凝试验，此试验的过程为混凝试验开始时投加絮凝剂，同时以 500 rpm 进行 1 min 快速搅拌，然后以 50 rpm 进行 15 min 的慢速搅拌，最后静沉 15 min 后测沉后水水质。

当处理水温 < 5 °C 时，在制备聚合硅酸聚合氯化锆过程中 Zr/Si 摩尔比应选自 5~10:1 范围，具体的制备过程如下：

(1) 称取 7.4039 g 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于 50 mL 的去离子水中，使用注射泵以 0.1 mL/min 的速度逐滴加入 0.2 mol/L 的稀硫酸中，滴加过程在室温 25°C 下进行并持续以 600rpm 搅拌，用 0.6 mol/L 的稀硫酸控制反应过程中混合液的 pH 值为 1.5，静置熟化 3.5 小时后，定容至 250 mL 的容量瓶中得到 0.1 mol/L 的聚硅酸溶液；

(2) 将 50 mL 的 0.4 mol/L 氢氧化钠溶液使用注射泵以 0.1 mL/min 的速度逐滴加入至 50 mL 的 0.4 mol/L 四氯化锆溶液中，滴加过程在室温 25°C 下进行并持续以 600rpm 搅拌至溶液呈无色透明后，静置熟化 3.5 小时，得到碱

化度 (B) 为 1.0 的 0.2 mol/L 聚合氯化铝溶液;

(3) 取 40 mL 的 0.1 mol/L 聚硅酸溶液, 使用注射泵以 0.05 mL/min 的速度逐滴加入到 100 mL 的 0.2 mol/L 聚合氯化铝溶液中, 此过程在室温 25°C 及以 600rpm 持续搅拌下进行, 并于滴定结束后继续在室温 25°C 下以 600rpm 持续搅拌 5 小时后, 静置熟化 24 小时, Zr/Si 摩尔比为 5: 1 得到聚合硅酸聚合氯化铝絮凝剂。

试验结果如下:

药剂	投量 (以铝计, mM)	沉后水浊度 (NTU)	沉后水 DOC (mg/L)
四氯化铝	0.5	2.7	1.9
聚合硅酸聚合 氯化铝	0.5	0.9	0.5

说明采取本案的发明方法制备的 Zr/Si 摩尔比为 5: 1 得到聚合硅酸聚合氯化铝较单独使用四氯化铝作为絮凝剂而言, 在原水处于低温 < 5°C 条件下, 对浊度和有机物的去除率显著提高, 证实了本案提出的新方法制备的聚合硅酸聚合氯化铝的处理低温原水的高效性。

1. 一种聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法，其特征在于，所用的原料：硅酸钠；四氯化锆；氢氧化钠和硫酸；

其制备步骤如下：

(1) 称取原料，配制溶液；

(2) 将硅酸钠溶液逐滴加入 0.2~0.3 mol/L 的稀硫酸中，室温 20~25°C 下持续以 500~600rpm 搅拌，控制反应过程中混合液的 pH 值 < 2，静置熟化 3~4 小时，得到聚硅酸溶液；

(3) 将氢氧化钠溶液逐滴加入至四氯化锆溶液中，室温 20~25°C 下持续以 500~600 rpm 持续搅拌至溶液呈无色透明后，静置熟化 3~4 小时，得到碱化度 (B) 为 0.5~2.0 的聚合氯化锆溶液；

(4) 量取聚硅酸溶液，控制 Zr/Si 摩尔比为 5~20: 1，逐滴加入到聚合氯化锆溶液中，此过程在室温 20~25°C 及以 500~600rpm 持续搅拌下进行，并于滴定结束后继续在室温 20~25°C 下以 500~600rpm 持续搅拌 5~6 小时后，静置熟化 20~24 小时，得到聚合硅酸聚合氯化锆溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中的聚硅酸溶液的浓度以硅计为 0.08~0.12mol/L。

3. 根据权利要求 1 所述的聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法，其特征在于，步骤 (3) 中的聚合氯化锆溶液的浓度以锆计为 0.2~0.3mol/L。

4. 根据权利要求 1 所述的聚合硅酸聚合氯化锆无机高分子絮凝剂的制备方法，其特征在于，步骤 (4) 中 Zr/Si 摩尔比，当待处理原水水温 < 5 °C 时，应选自 5~10:1 范围；当待处理原水水温处于 5~10°C 范围时，应选自 10~20:1 范围。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/118444**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C02F 1/52(2006.01)i; C02F 101/30(2006.01)n

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)

C02F

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)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; VEN; CNTXT; Elsevier Science: 聚合硅酸, 聚硅酸, 聚合氯化锆, 锆, 絮凝, polysilicic, polymeric, silicic, polysilicate, zirconium, flocculat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104004581 A (BAOSTEEL GROUP CORP.) 27 August 2014 (2014-08-27) entire document	1-4
A	US 2010330366 A1 (KEISER, B.A. ET AL.) 30 December 2010 (2010-12-30) entire document	1-4
A	CN 1082006 A (HANDY CHEMICALS LTD.) 16 February 1994 (1994-02-16) claims 1-29, and description, page 1, lines 3-5	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

24 August 2018

Date of mailing of the international search report

30 August 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/118444

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104004581	A	27 August 2014	None			
US	2010330366	A1	30 December 2010	EP	2448864	A4	14 October 2015
				EP	2448864	A2	09 May 2012
				WO	2011008484	A3	21 April 2011
				WO	2011008484	A2	20 January 2011
				CN	102471078	A	23 May 2012
CN	1082006	A	16 February 1994	GR	3020340	T3	30 September 1996
				EP	0655985	B1	01 May 1996
				CN	1033268	C	13 November 1996
				AU	667393	B2	21 March 1996
				RO	118280	B1	30 April 2003
				AU	4693393	A	15 March 1994
				DK	0655985	T3	10 June 1996
				CA	2140371	A1	03 March 1994
				FI	950596	A	10 February 1995
				US	5296213	A	22 March 1994
				JP	2562570	B2	11 December 1996
				DE	69302479	T2	05 September 1996
				JP	H07508490	A	21 September 1995
				EP	0655985	A1	07 June 1995
				KR	0146414	B1	17 August 1998
				ES	2086953	T3	01 July 1996
				BR	9306881	A	08 December 1998
				ZA	9305445	B	28 March 1994
				WO	9404462	A1	03 March 1994
				ZA	9305445	A	28 March 1994
				NZ	254701	A	28 May 1996
				DE	69302479	D1	05 June 1996
				TW	252966	B	01 August 1995
				CA	2140371	C	08 June 1999
				NO	950514	A	10 February 1995

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/118444

A. 主题的分类 C02F 1/52(2006.01)i; C02F 101/30(2006.01)n 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C02F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; VEN; CNTXT; Elsevier Science: 聚合硅酸, 聚硅酸, 聚合氯化铝, 铝, 絮凝, polysilicic, polymeric, silicic, polysilicate, zirconium, flocculat+														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104004581 A (宝山钢铁股份有限公司) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010330366 A1 (KEISER BRUCE A等) 2010年 12月 30日 (2010 - 12 - 30) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1082006 A (汉迪化学品有限公司) 1994年 2月 16日 (1994 - 02 - 16) 权利要求1-29, 说明书第1页第3-5行</td> <td>1-4</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	A	CN 104004581 A (宝山钢铁股份有限公司) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 全文	1-4	A	US 2010330366 A1 (KEISER BRUCE A等) 2010年 12月 30日 (2010 - 12 - 30) 全文	1-4	A	CN 1082006 A (汉迪化学品有限公司) 1994年 2月 16日 (1994 - 02 - 16) 权利要求1-29, 说明书第1页第3-5行	1-4
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 104004581 A (宝山钢铁股份有限公司) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 全文	1-4												
A	US 2010330366 A1 (KEISER BRUCE A等) 2010年 12月 30日 (2010 - 12 - 30) 全文	1-4												
A	CN 1082006 A (汉迪化学品有限公司) 1994年 2月 16日 (1994 - 02 - 16) 权利要求1-29, 说明书第1页第3-5行	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(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件														
国际检索实际完成的日期 2018年 8月 24日		国际检索报告邮寄日期 2018年 8月 30日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 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		授权官员 孙振军 电话号码 86-(010)-62084781												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/118444

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104004581	A	2014年 8月 27日	无	
US	2010330366	A1	2010年 12月 30日	EP	2448864 A4 2015年 10月 14日
				EP	2448864 A2 2012年 5月 9日
				WO	2011008484 A3 2011年 4月 21日
				WO	2011008484 A2 2011年 1月 20日
				CN	102471078 A 2012年 5月 23日
CN	1082006	A	1994年 2月 16日	GR	3020340 T3 1996年 9月 30日
				EP	0655985 B1 1996年 5月 1日
				CN	1033268 C 1996年 11月 13日
				AU	667393 B2 1996年 3月 21日
				RO	118280 B1 2003年 4月 30日
				AU	4693393 A 1994年 3月 15日
				DK	0655985 T3 1996年 6月 10日
				CA	2140371 A1 1994年 3月 3日
				FI	950596 A 1995年 2月 10日
				US	5296213 A 1994年 3月 22日
				JP	2562570 B2 1996年 12月 11日
				DE	69302479 T2 1996年 9月 5日
				JP	H07508490 A 1995年 9月 21日
				EP	0655985 A1 1995年 6月 7日
				KR	0146414 B1 1998年 8月 17日
				ES	2086953 T3 1996年 7月 1日
				BR	9306881 A 1998年 12月 8日
				ZA	9305445 B 1994年 3月 28日
				WO	9404462 A1 1994年 3月 3日
				ZA	9305445 A 1994年 3月 28日
				NZ	254701 A 1996年 5月 28日
				DE	69302479 D1 1996年 6月 5日
				TW	252966 B 1995年 8月 1日
				CA	2140371 C 1999年 6月 8日
				NO	950514 A 1995年 2月 10日