

(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
2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/233159 A1

(51) 国际专利分类号:

<i>B01D 39/14</i> (2006.01)	<i>B01J 37/03</i> (2006.01)
<i>B01D 46/00</i> (2006.01)	<i>B01J 37/34</i> (2006.01)
<i>B01D 53/86</i> (2006.01)	<i>B01J 37/14</i> (2006.01)
<i>B01J 31/38</i> (2006.01)	<i>B01J 37/08</i> (2006.01)
<i>B01J 35/06</i> (2006.01)	<i>B01D 53/56</i> (2006.01)
<i>B01J 37/02</i> (2006.01)	<i>B01D 53/90</i> (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/106879

(22) 国际申请日: 2017 年 10 月 19 日 (19.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710486860.4	2017年6月23日 (23.06.2017)	CN
201710488583.0	2017年6月23日 (23.06.2017)	CN

(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路
17923号, Shandong 250061 (CN)。

(72) 发明人: 王栋(WANG, Dong); 中国山东省济南市
历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。
彭悦(PENG, Yue); 中国山东省济南市历下区
经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 韩奎
华(HAN, Kuihua); 中国山东省济南市历下区
经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 路春
美(LU, Chunmei); 中国山东省济南市历下区经
十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 牛胜利
(NIU, Shengli); 中国山东省济南市历下区经十路
17923号, Shandong 250061 (CN)。 张亢(ZHANG,
Kang); 中国山东省济南市历下区经十路17923号,
Shandong 250061 (CN)。 司文哲(SI, Wenzhe); 中
国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong
250061 (CN)。 李兵(LI, Bing); 中国山东省济

(54) Title: DIFUNCTIONAL COMPOSITE FILTER MEDIUM FIBER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种双功能复合滤料纤维及制备方法

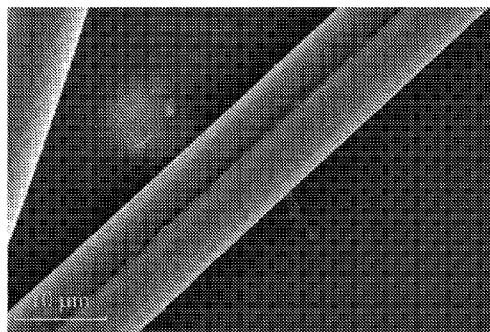


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a preparation method for a difunctional composite filter medium fiber and a composite filter medium fiber prepared therefrom. The preparation method comprises: (1) preparing alkaline solution A with a pH of 8-12, and dissolving a manganese salt, a cerium salt and a zirconium salt in water to prepare salt solution B; (2) immersing a fiber in the alkaline solution A for wetting for 15-70 min and then subjecting same to ultrasound-assisted wetting for a period of time, draining the wetted fiber and then immersing same in the salt solution B for impregnation and deposition for a period of time; or immersing a fiber in the salt solution B for wetting and then subjecting same to ultrasound-assisted wetting for a period of time, draining the wetted fiber and then immersing same in the alkaline solution A for impregnation and deposition for 15-70 min; and (3) taking out the fiber after impregnation and deposition and then ageing same, then subjecting same to a microwave thermal treatment, and finally subjecting same to an activation treatment, so as to obtain the difunctional composite filter medium fiber.

(57) 摘要: 一种双功能复合滤料纤维的制备方法以及制得的复合滤料纤维, (1)制备pH为8~12的碱性溶液A, 将锰盐、铈盐和锆盐溶解于水中制备盐溶液B; (2)将纤维浸入至碱性溶液A浸润15~70min, 进行超声辅助浸润一段时间, 将浸润后的纤维沥干后浸入盐溶液B中浸渍沉淀一段时间; 或, 将纤维浸入至盐溶液B浸润, 进行超声辅助浸润一段时间, 将浸润后的纤维沥干后浸入碱性溶液A中浸渍沉淀15~70min; (3)将浸渍沉淀后的纤维取出后进行老化, 再进行微波热处理, 最后进行活化处理即得双功能复合滤料纤维。

南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。甘丽娜(GAN, Lina); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。

(74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司(JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国山东省济南市历下区经十路17703号华特广场B308, Shandong 250061 (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))。

一种双功能复合滤料纤维及制备方法

技术领域

本发明涉及燃煤电厂及水泥、玻璃、陶瓷等建材行业的污染物粉尘、氮氧化物后处理领域，具体涉及一种应用于布袋/电袋除尘器的除尘-脱硝双功能复合滤料纤维及制备方法。

背景技术

氮氧化物可在造成生态环境破坏的同时危及人体健康，是一种危害极为广泛的大气污染物。其中电力、建材等行业的燃煤锅炉是氮氧化物排放的重要来源。选择性催化还原法（Selective Catalytic Reduction, SCR）是应用最广、技术最成熟的燃煤锅炉脱硝技术，具有脱硝效率高、运行稳定可靠、选择性好等诸多优点，在实际应用中占有率达到 90% 以上。 NH_3 为目前 SCR 技术中应用最为普遍的还原剂，SCR 的技术特点决定了脱硝设备出口将不可避免的存在未充分反应的 NH_3 ，即氨逃逸。若烟气中存在硫氧化物，逃逸的 NH_3 易在尾部烟道与其反应生成黏结性较强的硫酸铵/硫酸氢铵，从而造成尾部烟道腐蚀、堵塞。如能在下游设备（袋式除尘器）中再次耦合 SCR 催化脱硝材料，在适宜的温度窗口实现逃逸 NH_3 与未还原 NO_x 的进一步反应，则有望在有效处理逃逸 NH_3 的同时，进一步提高系统脱硝效率。

在燃煤烟气后处理领域，袋式除尘器由于具备除尘效率高、二次污染小、干料易回收等性能，在国内外的应用越来越广，约占市场应用除尘设备的 80%。袋式除尘器对除尘滤料纤维的需求巨大，尤其是多功能复合纤维具有广阔的市场前景。中国对各行业燃煤锅炉排放提出了更高要求，钢铁、水泥、玻璃、陶瓷等行业燃煤锅炉是大气污染的主要来源，亦是治理重点，中国钢铁年产量超过 9 亿吨，按照宝钢袋式除尘器配制标准核算，共计需除尘滤料 6300 万平方米，每年需更换滤料 1800 万平方米，因此，除尘滤料纤维市场前景尤其被看好。袋式除尘器多布置于 SCR 装置之后，根据锅炉类型及应用领域差异，其运行温度窗口常在 150~250℃ 之间，与常见的低温 SCR 技术应用窗口近似，如能在此处实现低温 SCR 催化材料与除尘滤料纤维的高效耦合，将有效解决上述氨逃逸问题并大幅提高系统脱硝效率。

近年来，Mn、Ce、Zr 等的氧化物用作低温 SCR 催化剂活性物种的相关研究得到了国内外学者的广泛关注，但相关载体的选择多以 TiO_2 、 Al_2O_3 、活性炭等固体材料为主。没有 Mn、Ce、Zr 等的氧化物与除尘滤料纤维的耦合的相关报道。

发明内容

专利CN104941319A、CN103252135A、CN105315000A中均采用活性氧化物种直接浸渍负载方法制备复合滤料，然而本发明的发明人通过研究发现采用上述直接浸渍方法将Mn、Ce、Zr等的氧化物与纤维进行耦合制备的纤维滤料，其活性组分与纤维粘结不牢固，容易粉化脱落，工业生产难度较大。

为了解决现有技术的不足，本发明的目的之一是提供一种双功能复合滤料纤维的制备方法，能够使Mn、Ce、Zr的氧化物与纤维牢固粘结，由该纤维织成的双功能复合滤料可实现捕集颗粒物的同时脱除燃煤烟气中NO_x。

为了实现上述目的，本发明的技术方案为：

一种双功能复合滤料纤维的制备方法，

(1) 制备pH为8~12的碱性溶液A，将锰盐、铈盐和锆盐溶解于水中制备盐溶液B；

(2) 将纤维浸入至碱性溶液A浸润15~70min，在浸润过程中进行超声辅助浸润一段时间，将浸润后的纤维沥干后浸入盐溶液B中浸渍沉淀一段时间；或，将纤维浸入至盐溶液B浸润，在浸润过程中进行超声辅助浸润一段时间，将浸润后的纤维沥干后浸入碱性溶液A中浸渍沉淀15~70min；

(3) 将浸渍沉淀后的纤维取出后进行老化，将老化后的纤维进行微波热处理，最后进行活化处理即得双功能复合滤料纤维。

若先将碱溶液浸渍至纤维中，并通过超声使纤维与碱性物质充分复合，然后在浸入至含有锰离子、铈离子和锆离子的盐溶液B中，使锰离子、铈离子和锆离子在纤维表面沉淀，从而使金属原子与纤维形成强相互作用，保证了活性金属氧化物能够稳定结合在纤维表面，不易脱落，同时使得活性金属氧化物能够在纤维表面均匀分散，增强纤维的催化性能。

若先将纤维浸渍至盐溶液中，通过超声能够使得金属离子能够更好的进入至纤维的缝隙中，从而使得金属离子能够更加均匀的分散在纤维上，然后再将浸有金属离子的纤维浸渍至碱溶液中，使得在纤维上能够制得分散均匀的活性金属氧化物，由于先浸渍的金属离子进入至纤维缝隙中，再对金属离子进行沉淀，不仅能够加强活性金属氧化物在纤维上的结合强度，而且使得活性金属氧化物更加均匀的分散在纤维上，从而进一步提高了纤维的催化性能。

纤维是一种大分子有机物，其在碱性条件下，容易降解并溶解，从而损害了纤维的结构，最终无法得到复合滤料纤维。本发明通过大量实验，调节碱性溶液A的pH为8~12，并控制纤维在碱性溶液的浸润或浸渍时间，能够确保纤维在碱性溶液A中不产生不可逆的结构损坏，从而最终获得活性组分牢固负载的双功能复合滤料纤维。

本发明的目的之二是提供一种上述制备方法制备的复合滤料纤维。以该纤维制备的滤

料既能除尘，还能催化脱硝。

本发明的目的之三是提供一种滤料，有上述复合滤料纤维制备。

本发明的目的之四是提供一种上述复合滤料纤维或滤料在除尘脱硝中的应用。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

1. 本发明采用全新的预涂覆沉淀工艺，实现锰、铈、铅氧化物在多种有机纤维表面的牢固负载，该工艺条件下，金属原子与纤维形成强相互作用，最终形成的氧化物分散均匀、不易脱落且具备稳定的脱硝效率；该工艺流程简单、成本低，有利于滤料生产企业迅速投入大规模生产。

2. 本发明制得的双功能复合滤料纤维的应用可以实现除尘脱硝工艺上一体化，解决氨逃逸问题的同时，大幅提高系统脱硝效率，对推进新一轮钢铁、建材等行业燃煤锅炉烟气整治具有积极作用，应用前景广泛。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图1为实施例1采用的聚酰亚胺纤维的形貌特征图；

图2为经过实施例1处理后的聚酰亚胺纤维的形貌特征图。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

本发明中所述的锰盐为阳离子为锰离子的能溶于水的化合物，例如硝酸锰、硫酸锰、醋酸锰等。

本发明中所述的铈盐为阳离子为铈离子的能溶于水的化合物，例如硝酸铈、硫酸铈、醋酸铈等。

本发明中所述的铅盐为阳离子为铅离子的能溶于水的化合物，例如硝酸铅、硫酸铅等。

正如背景技术所介绍的，现有技术中存在活性组分与纤维粘结不牢固、容易粉化脱落的不足，为了解决如上的技术问题，本申请提出了一种一种双功能复合滤料纤维的制备方

法。

本申请的一种典型实施方式，提供了一种双功能复合滤料纤维的制备方法，

(1) 制备pH为8~12的碱性溶液A，将锰盐、铈盐和锆盐溶解于水中制备盐溶液B；

(2) 将纤维浸入至碱性溶液A浸润15~70min，在浸润过程中进行超声辅助浸润一段时间，将浸润后的纤维沥干后浸入盐溶液B中浸渍沉淀一段时间；或，将纤维浸入至盐溶液B浸润，在浸润过程中进行超声辅助浸润一段时间，将浸润后的纤维沥干后浸入碱性溶液A中浸渍沉淀15~70min；

(3) 将浸渍沉淀后的纤维取出后进行老化，将老化后的纤维进行微波热处理，最后进行活化处理即得双功能复合滤料纤维。

若先将碱溶液浸渍至纤维中，并通过超声使纤维与碱性物质充分复合，然后在浸入至含有锰离子、铈离子和锆离子的盐溶液B中，使锰离子、铈离子和锆离子在纤维表面沉淀，从而使金属原子与纤维形成强相互作用，保证了活性金属氧化物能够稳定结合在纤维表面，不易脱落，同时使得活性金属氧化物能够在纤维表面均匀分散，增强纤维的催化性能。

若先将纤维浸渍至盐溶液中，通过超声能够使得金属离子能够更好的进入至纤维的缝隙中，从而使得金属离子能够更加均匀的分散在纤维上，然后再将浸有金属离子的纤维浸渍至碱溶液中，使得在纤维上能够制得分散均匀的活性金属氧化物，由于先浸渍的金属离子进入至纤维缝隙中，再对金属离子进行沉淀，不仅能够加强活性金属氧化物在纤维上的结合强度，而且使得活性金属氧化物更加均匀的分散在纤维上，从而进一步提高了纤维的催化性能。

纤维是一种大分子有机物，其在碱性条件下，容易降解并溶解，从而损害了纤维的结构，最终无法得到复合滤料纤维。本发明通过大量实验，调节碱性溶液A的pH为8~12，并控制纤维在碱性溶液的浸润或浸渍时间，能够确保纤维在碱性溶液A中不产生不可逆的结构损坏，从而最终获得活性组分牢固负载的双功能复合滤料纤维。

优选的，所述碱性溶液A为氨水、氢氧化钠溶液、碳酸铵溶液或碳酸钠溶液。

优选的，所述的盐溶液B中的锰离子、铈离子和锆离子的摩尔比为1~8:1~4:1~4。

优选的，超声辅助浸润的时间为5~30min。当采用碱性溶液A浸润纤维时，超声辅助浸润的时间少于纤维浸入至碱性溶液A的浸润时间；当采用盐溶液B浸润纤维时，超声辅助浸润的时间少于纤维浸入至盐溶液B的浸润时间。

优选的，当采用碱性溶液A浸润纤维时，所述浸渍沉淀的时间为30~80min；当采用盐溶液B浸润纤维时，所述浸润时间为30~80min。

优选的，所述老化的时间为2~6h。

优选的,所述老化是将浸渍沉淀后的纤维取出后在空气气氛进行老化。

优选的,所述微波热处理的时间为10~40min,微波功率100-600 W,每300 s微波发生时间75-225 s。

优选的,微波热处理后进行干燥后再进行活化。

进一步优选的,所述干燥的条件为105℃烘干处理5 h。

优选的,所述活化处理是将纤维置于150~250℃一段时间。

进一步优选的,所述活化处理的时间为2~8h。

本申请还提供了一种上述制备方法制备的复合滤料纤维。以该纤维制备的滤料既能除尘,还能催化脱硝。

本申请还提供了一种滤料,有上述复合滤料纤维制备。

本申请还提供了一种上述复合滤料纤维或滤料在除尘脱硝中的应用。

为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本申请的技术方案,以下将结合具体的实施例与对比例详细说明本申请的技术方案。

实施例 1:

以聚酰亚胺纤维为基底的双功能复合滤料纤维,形貌如图 1 所示,步骤如下:

步骤一:取 25 wt %的氨水溶液 16 mL,采用去离子水定容至 200 mL,搅拌均匀得到溶液 A (pH 为 10)。称取 50 wt %的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸锆 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中,搅拌均匀,得到溶液 B。

步骤二:将聚酰亚胺纤维浸入 A 溶液 21 min,超声辅助时间 7 min,之后将浸润的聚酰亚胺纤维从溶液 A 中取出,沥干后浸入溶液 B,浸渍沉淀 40 min 后取出纤维,置于空气气氛老化 4 h。

步骤三:将老化后的纤维置于微波反应器中,微波热处理 20 min,反应条件:微波功率 200 W、每 20 s 微波发生时间 10 s;之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的聚酰亚胺纤维置于马弗炉,在 250℃条件下热处理活化 4 h,得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#1,形貌如图 2 所示。

实施例 2

本实施例与实施例 1 相同,不同之处在于,本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸锆 4.29g,得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#2。

实施例 3

本实施例与实施例 1 相同,不同之处在于,本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸锆 17.16 g,得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#3。

实施例 4:

以 PTFE 纤维为基底的双功能复合滤料纤维, 步骤如下:

步骤一: 取 25 wt % 的氨水溶液 16 mL, 采用去离子水定容至 200 mL, 搅拌均匀得到溶液 A (pH 为 11)。称取 50 wt % 的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中, 搅拌均匀, 得到溶液 B。

步骤二: 将 PTFE 纤维浸入 A 溶液 15 min, 超声辅助时间 7 min, 之后将浸润的 PTFE 纤维从溶液 A 中取出, 沥干后浸入溶液 B, 浸渍沉淀 30 min 后取出纤维, 置于空气气氛老化 4 h。

步骤三: 将老化后的纤维置于微波反应器中, 微波热处理 20 min, 反应条件: 微波功率 200 W、每 20 s 微波发生时间 10 s; 之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的 PTFE 纤维置于马弗炉, 在 250℃条件下热处理活化 4 h, 得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#4。

实施例 5

本实施例与实施例 4 相同, 不同之处在于, 本实施例 50 wt % 的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸钴 4.29g, 得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#5。

实施例 6

本实施例与实施例 4 相同, 不同之处在于, 本实施例 50 wt % 的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 17.16 g, 得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#6。

实施例 7:

以 PTFE 纤维为基底的双功能复合滤料纤维, 步骤如下:

步骤一: 称取氢氧化钠 16 g, 溶于去离子水并定容至 200 mL, 搅拌至氢氧化钠固体完全溶解, 得到均匀溶液 A (pH 为 12)。称取 50 wt % 的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸钴 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中, 搅拌均匀, 得到溶液 B。

步骤二: 将 PTFE 纤维浸入 A 溶液 15 min, 超声辅助时间 7 min, 之后将浸润的 PTFE 纤维从溶液 A 中取出, 沥干后浸入溶液 B, 浸渍沉淀 50 min 后取出纤维, 置于空气气氛老化 4 h。

步骤三: 将老化后的纤维置于微波反应器中, 微波热处理 20 min, 反应条件: 微波功率 400 W、每 30 s 微波发生时间 10 s; 之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的 PTFE 纤维置于马弗炉, 在 250℃条件下热处理活化 4 h, 得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#7。

实施例 8

本实施例与实施例 4 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt % 的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸锆 17.16g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#8。

实施例 9

本实施例与实施例 4 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt % 的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸锆 17.16 g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#9。

实施例 10:

以聚酰亚胺纤维为基底的双功能复合滤料纤维，步骤如下：

步骤一：称取碳酸铵 19.2 g，溶于去离子水并定容至 200 mL，搅拌至碳酸铵固体完全溶解，得到均匀溶液 A（pH 为 9）。称取 50 wt % 的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸锆 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中，搅拌均匀，得到溶液 B。

步骤二：将聚酰亚胺纤维浸入 A 溶液 50 min，超声辅助时间 20 min，之后将浸润的聚酰亚胺纤维从溶液 A 中取出，沥干后浸入溶液 B，浸渍沉淀 60 min 后取出纤维，置于空气气氛老化 4 h。

步骤三：将老化后的纤维置于微波反应器中，微波热处理 20 min，反应条件：微波功率 300 W、每 30 s 微波发生时间 10 s；之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的 PTFE 纤维置于马弗炉，在 250℃条件下热处理活化 4 h，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#10。

实施例 11

本实施例与实施例 10 相同，不同之处在于，本实施例改变纤维在 A 溶液中的浸润时间为 30 min，在 B 溶液中浸润时间为 80 min，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#11。

实施例 12

本实施例与实施例 10 相同，不同之处在于，本实施例改变纤维在 A 溶液中的浸润时间改为 40 min，在 B 溶液中浸润时间改为 60 min，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#12。

实施例 13

本实施例与实施例 10 相同，不同之处在于，本实施例改变步骤一中的碳酸铵 19.2g 为碳酸钠 21.2g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#13。

在实验室固定床脱硝反应器上对13个催化剂样品进行SCR脱硝活性测试，脱硝反应的测试条件为：反应温度125~250℃，空速30 000 h⁻¹，NH₃浓度500 ppm，NO浓度500 ppm，O₂浓度3.5%，N₂为平衡气。结果如表1所示。

表 1 双功能复合滤料纤维脱硝活性测试结果

实施例样品 编号	125 °C效率 (%)	150 °C效率 (%)	175 °C效率 (%)	200 °C效率 (%)	225 °C效率 (%)	250 °C效率 (%)
#1	43	71	87	95	96	90
#2	27	56	77	91	89	84
#3	38	62	72	87	95	96
#4	47	79	90	97	96	94
#5	35	63	81	88	92	85
#6	41	74	89	93	93	94
#7	31	59	73	81	86	83
#8	37	57	83	92	97	99
#9	46	71	91	93	95	94
#10	39	65	78	85	88	90
#11	45	73	85	88	91	92
#12	30	49	67	81	85	86
#13	1	52	70	83	85	81

对比例1

配制pH为13的氢氧化钠溶液作为溶液A，将聚酰亚胺纤维浸入A溶液50 min，超声辅助时间20 min，聚酰亚胺纤维溶解，无法使用。

对比例2

本对比例与实施例1相同，不同之处在于，配制pH为7.5的碳酸铵溶液作为溶液A，通过该对比例制备的纤维并没有催化脱硝的性能。

实施例 14:

以聚酰亚胺纤维为基底的双功能复合滤料纤维，步骤如下：

步骤一：称取 50 wt % 的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钼 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中，搅拌均匀，得到溶液 A。取 25 wt % 的氨水溶液 16 mL，采用去离子水定容至 200 mL，搅拌均匀得到溶液 B（pH 为 10）。

步骤二：将聚酰亚胺纤维浸入 A 溶液 40min，超声辅助时间 7 min，之后将浸润的聚酰亚胺纤维从溶液 A 中取出，沥干后浸入溶液 B，浸渍沉淀 21min 后取出纤维，置于空气气氛老化 4 h。

步骤三：将老化后的纤维置于微波反应器中，微波热处理 20 min，反应条件：微波功率 200 W、每 20 s 微波发生时间 10 s；之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的聚酰亚胺纤维置于马弗炉，在 250℃条件下热处理活化 4 h，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#14。

实施例 15

本实施例与实施例 14 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸钴 4.29g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#15。

实施例 16

本实施例与实施例 14 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 17.16 g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#16。

实施例 17：

以 PTFE 纤维为基底的双功能复合滤料纤维，步骤如下：

步骤一：称取 50 wt %的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中，搅拌均匀，得到溶液 A。取 25 wt %的氨水溶液 16 mL，采用去离子水定容至 200 mL，搅拌均匀得到溶液 B（pH 为 11）。

步骤二：将 PTFE 纤维浸入 A 溶液 30 min，超声辅助时间 7 min，之后将浸润的 PTFE 纤维从溶液 A 中取出，沥干后浸入溶液 B，浸渍沉淀 15 min 后取出纤维，置于空气气氛老化 4 h。

步骤三：将老化后的纤维置于微波反应器中，微波热处理 20 min，反应条件：微波功率 200 W、每 20 s 微波发生时间 10 s；之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的 PTFE 纤维置于马弗炉，在 250℃条件下热处理活化 4 h，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#17。

实施例 18

本实施例与实施例 17 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸钴 4.29g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#18。

实施例 19

本实施例与实施例 17 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 17.16 g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#19。

实施例 20：

以 PTFE 纤维为基底的双功能复合滤料纤维，步骤如下：

步骤一：称取 50 wt %的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸钴 4.29g

溶于去离子水 250 mL 中，搅拌均匀，得到溶液 A。称取氢氧化钠 16 g，溶于去离子水并定容至 200 mL，搅拌至氢氧化钠固体完全溶解，得到均匀溶液 B（pH 为 12）。

步骤二：将 PTFE 纤维浸入 A 溶液 50 min，超声辅助时间 7 min，之后将浸润的 PTFE 纤维从溶液 A 中取出，沥干后浸入溶液 B，浸渍沉淀 15 min 后取出纤维，置于空气气氛老化 4 h。

步骤三：将老化后的纤维置于微波反应器中，微波热处理 20 min，反应条件：微波功率 400 W、每 30 s 微波发生时间 10 s；之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的 PTFE 纤维置于马弗炉，在 250℃条件下热处理活化 4 h，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#20。

实施例 21

本实施例与实施例 17 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 17.36 g、五水合硝酸钴 17.16g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#21。

实施例 22

本实施例与实施例 17 相同，不同之处在于，本实施例 50 wt %的硝酸锰溶液 14.32 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 17.16 g，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#22。

实施例 23：

以聚酰亚胺纤维为基底的双功能复合滤料纤维，步骤如下：

步骤一：称取 50 wt %的硝酸锰溶液 3.58 g、六水合硝酸铈 4.34 g、五水合硝酸钴 4.29g 溶于去离子水 250 mL 中，搅拌均匀，得到溶液 A。称取碳酸铵 19.2 g，溶于去离子水并定容至 200 mL，搅拌至碳酸铵固体完全溶解，得到均匀溶液 B（pH 为 9）。

步骤二：将聚酰亚胺纤维浸入 A 溶液 60 min，超声辅助时间 20 min，之后将浸润的聚酰亚胺纤维从溶液 A 中取出，沥干后浸入溶液 B，浸渍沉淀 50 min 后取出纤维，置于空气气氛老化 4 h。

步骤三：将老化后的纤维置于微波反应器中，微波热处理 20 min，反应条件：微波功率 300 W、每 30 s 微波发生时间 10 s；之后置于鼓风烘干箱 105℃烘干处理 5 h。将烘干完全的 PTFE 纤维置于马弗炉，在 250℃条件下热处理活化 4 h，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#23。

实施例 24

本实施例与实施例 23 相同，不同之处在于，本实施例改变纤维在 A 溶液中的浸润时间为 80 min，在 B 溶液中浸润时间为 30 min，得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#24。

实施例 25

本实施例与实施例 23 相同,不同之处在于,本实施例改变纤维在 A 溶液中的浸润时间改为 60 min,在 B 溶液中浸润时间改为 40 min,得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#25。

实施例 26

本实施例与实施例 23 相同,不同之处在于,本实施例改变步骤一中的碳酸铵 19.2g 为碳酸钠 21.2g,得到牢固负载金属氧化物的双功能复合纤维#26。

在实验室固定床脱硝反应器上对13个催化剂样品进行SCR脱硝活性测试,脱硝反应的测试条件为:反应温度125~250 °C,空速30 000 h⁻¹,NH₃浓度500 ppm,NO浓度500 ppm,O₂浓度3.5 %,N₂为平衡气。结果如表2所示。

表 2 双功能复合滤料纤维脱硝活性测试结果

实施例样品 编号	125 °C效率 (%)	150 °C效率 (%)	175 °C效率 (%)	200 °C效率 (%)	225 °C效率 (%)	250 °C效率 (%)
#14	49	76	90	97	98	92
#15	31	63	83	94	91	86
#16	43	68	79	89	97	98
#17	49	81	92	99	97	95
#18	38	69	85	90	94	89
#19	46	78	91	95	96	97
#20	35	63	75	86	90	87
#21	40	60	87	95	98	99
#22	49	75	92	94	97	96
#23	43	69	81	89	92	95
#24	43	75	86	89	93	95
#25	32	50	69	85	87	89
#26	33	54	70	87	88	86

对比例3

称取50 wt %的硝酸锰溶液14.32 g、六水合硝酸铈4.34 g、五水合硝酸钴4.29g溶于去离子水250 mL中,搅拌均匀,得到溶液A。配制pH为13的氢氧化钠溶液作为溶液B,将聚酰亚

胺纤维浸入A溶液40min，超声辅助时间7 min，之后将浸润的聚酰亚胺纤维从溶液A中取出，沥干后浸入溶液B，浸渍沉淀21min，聚酰亚胺纤维溶解，无法使用。

对比例4

本对比例与实施例14相同，不同之处在于，配制pH为7.5的碳酸铵溶液作为溶液B，通过该对比例制备的纤维并没有催化脱硝的性能。

以上所述仅为本申请的优选实施例而已，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

- 1.一种双功能复合滤料纤维的制备方法，其特征是，（1）制备pH为8~12的碱性溶液A，将锰盐、铈盐和锆盐溶解于水中制备盐溶液B；
（2）将纤维浸入至碱性溶液A浸润15~70min，在浸润过程中进行超声辅助浸润一段时间，将浸润后的纤维沥干后浸入盐溶液B中浸渍沉淀一段时间；或，将纤维浸入至盐溶液B浸润，在浸润过程中进行超声辅助浸润一段时间，将浸润后的纤维沥干后浸入碱性溶液A中浸渍沉淀15~70min；
（3）将浸渍沉淀后的纤维取出后进行老化，将老化后的纤维进行微波热处理，最后进行活化处理即得双功能复合滤料纤维。
- 2.如权利要求1所述的制备方法，其特征是，所述碱性溶液A为氨水、氢氧化钠溶液、碳酸铵溶液或碳酸钠溶液；
或，所述的盐溶液B中的锰离子、铈离子和锆离子的摩尔比为1~8:1~4:1~4。
- 3.如权利要求1所述的制备方法，其特征是，超声辅助浸润的时间为5~30min；
或，当采用碱性溶液A浸润纤维时，所述浸渍沉淀的时间为30~80min；当采用盐溶液B浸润纤维时，所述浸润时间为30~80min。
- 4.如权利要求1所述的制备方法，其特征是，所述老化的时间为2~6h；
或，所述老化是将浸渍沉淀后的纤维取出后在空气气氛进行老化。
- 5.如权利要求1所述的制备方法，其特征是，所述微波热处理的时间为10~40min，微波功率100-600 W，每300 s微波发生时间75-225 s。
- 6.如权利要求1所述的制备方法，其特征是，微波热处理后进行干燥后再进行活化；
优选的，所述干燥的条件为105℃烘干处理5 h。
- 7.如权利要求1所述的制备方法，其特征是，所述活化处理是将纤维置于150~250℃一段时间；
优选的，所述活化处理的时间为2~8h。
- 8.一种权利要求1~7任一所述的制备方法制备的复合滤料纤维。
- 9.一种滤料，其特征是，有权利要求8所述的复合滤料纤维制备。
- 10.一种权利要求8所述的复合滤料纤维或权利要求9所述的滤料在除尘脱硝中的应用。

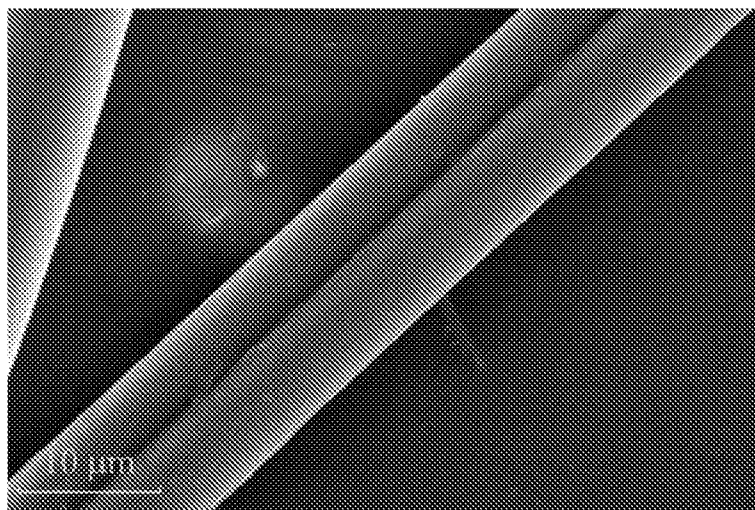


图 1

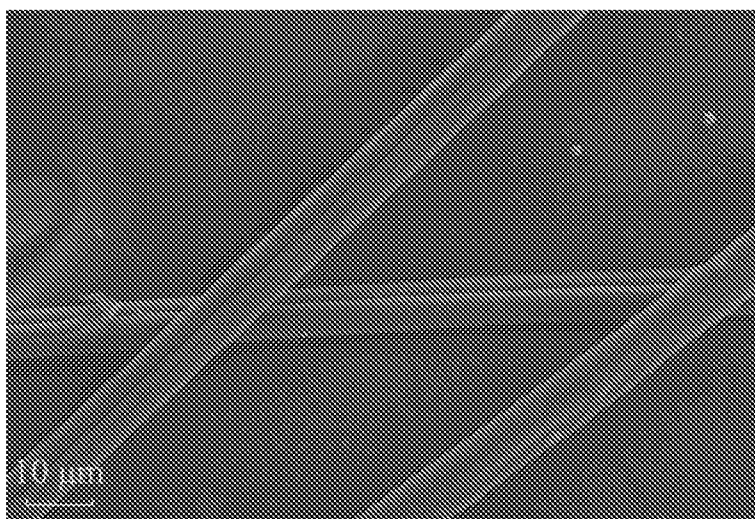


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/106879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 39/14 (2006.01) i; B01D 46/00 (2006.01) i; B01D 53/86 (2006.01) i; B01J 31/38 (2006.01) i; B01J 35/06 (2006.01) i; B01J 37/02 (2006.01) i; B01J 37/03 (2006.01) i; B01J 37/34 (2006.01) i; B01J 37/14 (2006.01) i; B01J 37/08 (2006.01) i; B01D 53/56 (2006.01) i; B01D 53/90 (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)

B01D; B01J

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)

VEN, CNKI, CNABS, CNTXT, SIPOABS: 纤维, 滤料, 碱性, 锰, 铈, 锆, 超声, 沉淀, 老化, 微波, 活化, fiber, fibre, filter material, filtering media, filter media, alkaline, basic, Mn, manganese, Ce, cerium, Zr, zirconium, ultrasonic, supersonic, ultrasound, sediment, precipitate, deposit, maturing, microwave, activate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107261644 A (SHANDONG UNIVERSITY) 20 October 2017 (20.10.2017), claims 1-10	1-10
PX	CN 107158799 A (SHANDONG UNIVERSITY) 15 September 2017 (15.09.2017), claims 1-10	1-10
A	CN 104941319 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 30 September 2015 (30.09.2015), entire document	1-10

☒ 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 March 2018	Date of mailing of the international search report 26 March 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimengqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer QIN, Zulong Telephone No. (86-10) 62085046

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/106879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106560245 A (GENERAL MOTORS GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC.) 12 April 2017 (12.04.2017), entire document	1-10
A	CN 107497440 A (JIANGSU TIANDONG NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 December 2017 (22.12.2017), entire document	1-10
A	CN 101518718 A (CHINA TEXTILE ACADEMY) 02 September 2009 (02.09.2009), entire document	1-10
A	WO 9614153 A1 (GRIGOROVABOJIDARA et al.) 17 May 1996 (17.05.1996), entire document	1-10
A	US 2014196658 A1 (GRIMES CRAIG et al.) 17 July 2014 (17.07.2014), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/106879

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107261644 A	20 October 2017	None	
CN 107158799 A	15 September 2017	None	
CN 104941319 A	30 September 2015	CN 104941319 B	29 June 2016
CN 106560245 A	12 April 2017	DE 102016218365 A1	06 April 2017
		US 2017095807 A1	06 April 2017
CN 107497440 A	22 December 2017	None	
CN 101518718 A	02 September 2009	CN 101518718 B	10 October 2012
WO 9614153 A1	17 May 1996	ES 2132728 T3	16 August 1999
		US 5895772 A	20 April 1999
		CN 1171063 A	21 January 1998
		EP 0789621 B1	12 May 1999
		DE 69509672 D1	17 June 1999
		AT 179907 T	15 May 1999
		CN 1103631 C	26 March 2003
		JP H10509377 A	14 September 1998
		AU 698375 B2	29 October 1998
		EP 0789621 A1	20 August 1997
		AU 3809995 A	31 May 1996
		DE 69509672 T2	16 September 1999
US 2014196658 A1	17 July 2014	US 9394623 B2	19 July 2016
		US 8835285 B2	16 September 2014
		US 2013048947 A1	28 February 2013
		WO 2013028734 A1	28 February 2013

A. 主题的分类 B01D 39/14(2006.01)i; B01D 46/00(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i; B01J 31/38(2006.01)i; B01J 35/06(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/03(2006.01)i; B01J 37/34(2006.01)i; B01J 37/14(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01D 53/56(2006.01)i; B01D 53/90(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01D;B01J 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)) VEN, CNKI, CNABS, CNTXT, SIPOABS, 纤维, 滤料, 碱性, 锰, 铈, 锆, 超声, 沉淀, 老化, 微波, 活化, fiber, fibre, filter material, filtering media, filter media, alkaline, basic, Mn, manganese, Ce, cerium, Zr, zirconium, ultrasonic, supersonic, ultrasound, sediment, precipitate, deposit, maturing, microwave, activate																							
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>PX</td> <td>CN 107261644 A (山东大学) 2017年 10月 20日 (2017 - 10 - 20) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 107158799 A (山东大学) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104941319 A (合肥工业大学) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106560245 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2017年 4月 12日 (2017 - 04 - 12) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107497440 A (江苏天东新材料科技有限公司) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101518718 A (中国纺织科学研究院) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 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	PX	CN 107261644 A (山东大学) 2017年 10月 20日 (2017 - 10 - 20) 权利要求1-10	1-10	PX	CN 107158799 A (山东大学) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10	1-10	A	CN 104941319 A (合肥工业大学) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 全文	1-10	A	CN 106560245 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2017年 4月 12日 (2017 - 04 - 12) 全文	1-10	A	CN 107497440 A (江苏天东新材料科技有限公司) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-10	A	CN 101518718 A (中国纺织科学研究院) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 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																					
PX	CN 107261644 A (山东大学) 2017年 10月 20日 (2017 - 10 - 20) 权利要求1-10	1-10																					
PX	CN 107158799 A (山东大学) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-10	1-10																					
A	CN 104941319 A (合肥工业大学) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 全文	1-10																					
A	CN 106560245 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2017年 4月 12日 (2017 - 04 - 12) 全文	1-10																					
A	CN 107497440 A (江苏天东新材料科技有限公司) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-10																					
A	CN 101518718 A (中国纺织科学研究院) 2009年 9月 2日 (2009 - 09 - 02) 全文	1-10																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的 公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体 说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解 发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是 新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并 且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发 明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2018年 3月 16日		国际检索报告邮寄日期 2018年 3月 26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		受权官员 秦祖龙 电话号码 (86-10)62085046																					

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	WO 9614153 A1 (GRIGOROVA BOJIDARA等) 1996年 5月 17日 (1996 - 05 - 17) 全文	1-10
A	US 2014196658 A1 (GRIMES CRAIG等) 2014年 7月 17日 (2014 - 07 - 17) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/106879

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	107261644	A	2017年 10月 20日	无			
CN	107158799	A	2017年 9月 15日	无			
CN	104941319	A	2015年 9月 30日	CN	104941319	B	2016年 6月 29日
CN	106560245	A	2017年 4月 12日	DE	102016218365	A1	2017年 4月 6日
				US	2017095807	A1	2017年 4月 6日
CN	107497440	A	2017年 12月 22日	无			
CN	101518718	A	2009年 9月 2日	CN	101518718	B	2012年 10月 10日
WO	9614153	A1	1996年 5月 17日	ES	2132728	T3	1999年 8月 16日
				US	5895772	A	1999年 4月 20日
				CN	1171063	A	1998年 1月 21日
				EP	0789621	B1	1999年 5月 12日
				DE	69509672	D1	1999年 6月 17日
				AT	179907	T	1999年 5月 15日
				CN	1103631	C	2003年 3月 26日
				JP	H10509377	A	1998年 9月 14日
				AU	698375	B2	1998年 10月 29日
				EP	0789621	A1	1997年 8月 20日
				AU	3809995	A	1996年 5月 31日
				DE	69509672	T2	1999年 9月 16日
US	2014196658	A1	2014年 7月 17日	US	9394623	B2	2016年 7月 19日
				US	8835285	B2	2014年 9月 16日
				US	2013048947	A1	2013年 2月 28日
				WO	2013028734	A1	2013年 2月 28日