(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:
2003年12月31日(31.12.2003)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 04/000757 A1

(51) 国际分类号[7]: C04B 35/624, B01J 21/00

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00754

(22) 国际申请日: 2002年10月25日(25.10.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
02123763.8 2002年6月24日(24.06.2002) CN

(71) 申请人: 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98信箱, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 段雪(DUAN, Xue); 任玲玲(REN, Lingling); 中国北京市朝阳区北三环东路15号98信箱, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 永新专利商标代理有限公司北京办事处(NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE); 中国北京市金融大街27号投资广场A座10层, Beijing 100032 (CN)。

(84) 指定国(地区): 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号，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: A PACKAGE METHOD OF ANION SUPERMOLECULE INTERCALATION STRUCTURED MATERIAL

(54) 发明名称: 一种阴离子型超分子插层结构材料的组装方法

(57) Abstract: The present invention discloses a package method of anion supermolecule intercalation structured material. According to the principle of the synthesizing of LDHs laminar-column material, the anion of guest molecules are packaged between hydrotalcites, to obtain the supermelocule structured laminar-column material, by selecting special guest molecules and employing back-mixing depositing intercalation package method, and by controlling the density of ions, the kinds of cations and the kinds of guests in the laminars. This method doesn't employ N2 as shielding gas, and it is more simple to be operated, the obtained crystal is more unity, the structure is more concord, and the guests of the interlaminar are pure. This method overcomes the problems encountered by the prior intercalated package method, such as having many amorphous phases, employing N2 as shielding gas, and the obtained interlaminar guests are not pure.

(57) 摘要

本发明介绍了一种阴离子型超分子插层结构材料的组装方法，根据 LDHs 层柱材料的合成原理，选择特定的客体分子,采用返混沉淀插层组装方法，并通过控制层板电荷密度、层板阳离子种类和客体种类将客体分子的阴离子插层组装进入水滑石之间，得到超分子结构层柱材料。该方法不采用 N_2 气保护，操作简便，制备的插层结构 LDHs 材料晶体晶相单一、结构一致、层间客体纯净。克服了现有插层组装方法中无定型相多、需采用 N_2 气保护，产物层间客体不纯的缺陷。

WO 04/000757 A1

一种阴离子型超分子插层结构材料的组装方法

所属领域

本发明涉及一种阴离子型超分子结构层柱材料的插层组装方法。

背景技术

双金属复合氢氧化物又称之为水滑石（Layered Double Hydroxides，简写为LDHs）具有插层组装的性能，利用此性能可得到各种不同阴离子型超分子结构层柱材料。插层组装的方法有共沉淀法、离子交换法、结构复原法。

文献[Nicolar J.Whitlton, Paula J.Vickers, Sterhen Mann, J.Mater.Chem., 1997, 7(8): 1623-1629]采用共沉淀方法，将谷氨酸溶解在 NaOH 溶液中生成谷氨酸钠盐，用 Mg、Al 硝酸盐溶液在 N_2 气保护下滴加谷氨酸钠盐，制备得到谷氨酸柱撑水滑石。但是在制备过程中，因为 LDHs 层板对 CO_3^{2-} 有最高的亲和性，必须采用 N_2 气保护，以避免 CO_3^{2-} 与客体谷氨酸在层间共存，从而制得层间客体纯净（即层间只有谷氨酸阴离子）的 LDHs 层柱材料。该方法的不足之处是得到的层柱材料仍有 NO_3^- 与谷氨酸共存于层间，且采用 N_2 气保护操作复杂 。

文献[孙幼松，矫庆泽，赵芸，段雪，无机化学学报，2001，**17**（3）：414-418]采用离子交换法，将 LDHs 中的 CO_3^{2-} 离子置换出来，得到层间客体为己二酸的层柱材料，而不需 N_2 气保护。其不足之处是采用这种制备方法，为了尽可能的全部去除层间 CO_3^{2-} 离子而不破坏 LDHs 的层板，需控制 pH 值在 4.5~5 之间，工艺条件比较苛刻。

文献[V.Prevot, C. Forano and J.P.Besse, Inorg. Chem., 1998,37,4293-4301]采用结构复原法，在 N_2 气保护下，得到层间客体为有机大分子的层柱材料，其不足之处是得到的材料有大量无定型相存在。

发明内容

本发明目的是：根据 LDHs 层柱材料的合成原理，采用一种新的插层组装合成方法——返混沉淀法，将特定的客体分子插入 LDHs 层间，制备晶体晶相单一、结构一致、层间客体纯净的插层结构 LDHs 材料。所谓返混沉淀法是将已经合成的 CO_3-LDHs 与酸返混，生成盐，得到的盐再与碱共沉淀生成插层水滑石。

本发明的反应机理是：

1. $(M^{2+})_6(M^{3+})_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O + \frac{18}{x}AH_x \longrightarrow$

$$\frac{6}{x}(M^{2+})_x(A)_2 + \frac{2}{x}(M^{3+})_x(A)_3 + \frac{25}{2}H_2O + CO_2$$

2. $\frac{6}{x}(M^{2+})_x(A)_2 + \frac{2}{x}(M^{3+})_x(A)_3 + 16NaOH \longrightarrow$

$$(M^{2+})_6(M^{3+})_2(OH)_{16}(A)_{2/x}.4H_2O + \frac{16}{x}Na_xA$$

其中：M^{2+}代表 Mg^{2+} 、Ni^{2+} 、Zn^{2+} 、Fe^{2+}或 Cu^{2+}二价金属离子，M^{3+}代表 Co^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{3+}、Al^{3+}或 Ga^{3+}三价金属离子，AHx 代表无机酸或有机酸客体分子，该客体分子应具有一定的水溶解度，且水溶液的 pH 值小于 4；A 代表 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、PO_4^{3-}等无机酸酸根离子或酒石酸、谷氨酸、天冬氨酸、柠檬酸、苹果酸、苯甲酸、对氨基苯甲酸、己二酸等有机酸酸根离子；$[M^{2+}_6M^{3+}_2(OH)_{16}](CO_3).4H_2O$ 为层间阴离子为 CO_3^{2-}离子水滑石(CO_3-LDHs)的结构式；$[M^{2+}_6M^{3+}_2(OH)_{16}]$（A）$_{2/X}.4H_2O$ 为层间阴离子是 A 离子的插层水滑石(A-LDHs)；（M^{2+}）$_x(A)_2$)、（M^{3+}）$_x(A)_3$ 分别为二价和三价金属离子的盐。

通过上述 CO_3-LDHs 与酸反应生成盐，再与 NaOH 共沉淀，使阴离子 A 取代 CO_3^{2-}离子生成层间阴离子为 A 的插层水滑石。

该插层组装方法的优点是，一方面在机理反应式 2 中，用反应式 1 生成的盐滴入 NaOH 中，使反应 pH>9 的条件下容易控制；另一方面，用这种方法制备的插层结构 LDHs 材料虽然没有采用 N_2 气保护，但层间没有 CO_3^{2-}离子，较好地克服了 CO_3^{2-}离子与客体离子在层间共存的缺陷。

具体操作步骤如下：

A．采用专利（见专利申请 00132145.5）方法制备所需 CO_3-LDHs，其层板二价、三价阳离子摩尔比 M^{2+}/M^{3+}=2-4：1，优选 M^{2+}为 Mg^{2+}、Zn^{2+}，M^{3+}为 Al^{3+}、Fe^{3+} 。

B.将一定量的 LDHs 加入到盛有去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，按 LDHs 与客体完全反应计，加入过量客体，此时容器中由浑浊液变为澄清溶液，备用。

客体为具有一定的水溶解度，且其水溶液 pH<4 的无机酸或有机酸，如盐酸、碳酸、硝酸、磷酸、酒石酸、谷氨酸、天冬氨酸、柠檬酸、苹果酸、苯甲酸、对氨基苯甲酸、己二酸等。

C．配制浓度为 0.01-0.5M 的 NaOH 水溶液加入带冷凝和搅拌的反应器中，一边搅拌，一边滴加步骤 B 得到的澄清溶液，保持滴加过程 pH>9，滴加结束，冷凝回流约 6h，过滤、用热水充分洗涤至 pH<8，大约在 85℃左右干燥 24h，插层组装得到客体柱撑层柱材料 A-LDHs。

将以上材料进行 XRD、IR、元素分析表征显示，客体分子已组装进入了层状材料 LDHs 层间，得到晶体晶相单一、结构一致的客体插层结构 LDHs 材料。

用稀盐酸滴定返混沉淀法制备的层柱材料，没有气泡产生，说明用这种方法制备的插层结构 LDHs 材料虽然没有采用 N_2 气保护，但层间没有 CO_3^{2-}离子，所以这种合成方法较好的克服了 CO_3^{2-}离子与客体离子在层间共存的缺陷。

具体实施方式

实施例 1

步骤 A：将 61.5g (0.24mol)的固体 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 45.0g(0.12mol)的固体 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 225ml 的 H_2O 中;另将 25.3g(0.24mol)的固体 Na_2CO_3 和 23.0g(0.58mol)NaOH 溶于 225ml 的水中，室温下迅速将碱溶液和盐溶液于旋转液膜反应器中成核，将得到的浆液 100℃晶化 6 小时，离心分离，将得到的样品洗涤至 pH 值小于 8，70℃干燥 24 小时，得到 Mg-Al-LDHs，其 Mg^{2+}/Al^{3+}=2：1。

步骤 B：4.0g LDHs 加入到盛有 100ml 去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，加入过量谷氨酸 7.5g，此时容器中由浑浊液变为澄清溶液。

步骤 C：用 100ml 纯水在容器中溶解 2g NaOH，然后倒入带冷凝和搅拌的反应器中，一边搅拌，一边滴加步骤 B 中澄清溶液，保持滴加过程 pH>9，滴加结束，

冷凝回流 6h，过滤、用热水充分洗涤至 pH<8，大约 85℃左右干燥 24h，插层组装得到谷氨酸插层结构 LDHs 材料。。

由 X 射线衍射图可知，制备得到的谷氨酸插层结构 LDHs 材料其特征衍射峰向小角度移动，在 2θ=7.6° 处出现层间距为 d_{003}=1.2nm（大于步骤 A 制备的样品 d_{003}=0.76nm）的特征衍射峰；IR 谱图显示，制备得到的谷氨酸插层结构 LDHs 材料其 1377cm^{-1} 处 CO_3^{2-}峰消失，代之分别在 1594cm^{-1} 处出现 N-H 弯曲振动，在 1405、1356cm^{-1} 处出现羧酸根离子的不对称和对称吸收谱带。实验证明：采用返混沉淀方法将谷氨酸组装进入 LDHs 层间，得到层间阴离子为谷氨酸分子的 Mg-Al 型水滑石层柱材料。用稀盐酸滴定返混沉淀法制备的层柱材料，没有气泡产生，说明用这种方法制备的 LDHs 层柱材料虽然没有采用 N_2 气保护，但层间没有 CO_3^{2-}离子，所以这种合成方法较好的克服了 CO_3^{2-}离子与客体离子在层间共存的缺陷。

实施例 2

步骤 A：将 92.3g (0.36mol)的固体 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 45.0g(0.12mol)的固体 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 225ml 的 H_2O 中;另将 38.2g(0.36mol)的固体 Na_2CO_3 和 30.7g(0.77mol)NaOH 溶于 225ml 的水中，按实施例 1 中步骤 A 的方法制备得到 Mg-Al-LDHs，其 Mg^{2+}/Al^{3+}=3：1 。

步骤 B：3.0g LDHs 加入到盛有 100ml 去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，加入过量乳酸 6.5g，此时容器中由浑浊液变为澄清溶液。

步骤 C：按实施例 1 中步骤 C 方法制备得到层间阴离子为酒石酸的 Mg-Al 型水滑石层柱材料。

由 X 射线衍射图可知，制备得到的乳酸插层结构 LDHs 材料其特征衍射峰向小角度移动，在 2θ=7.6° 处出现层间距为 d_{003}=1.2nm（大于步骤 A 制备的样品 d_{003}=0.76nm）的特征衍射峰；IR 谱图显示，制备得到的乳酸插层结构 LDHs 材料其 1377cm^{-1} 处 CO_3^{2-}峰消失，代之分别在 1587、1390cm^{-1} 处出现羧酸根离子的不对称和对称吸收谱带。实验证明：采用返混沉淀方法将乳酸组装进入 LDHs 层间，得到层间阴离子为乳酸分子的 Mg-Al 型水滑石层柱材料。用稀盐酸滴定返混沉淀法制备的层柱材料，没有气泡产生，说明用这种方法制备的 LDHs 层柱材料虽

然没有采用N_2气保护，但层间没有CO_3^{2-}离子，所以这种合成方法较好的克服了CO_3^{2-}离子与客体离子在层间共存的缺陷。

实施例 3

步骤 A：将 123.1g (0.48mol)的固体 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 45.0g(0.12mol)的固体 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 225ml 的 H_2O 中;另将 50.9g(0.48mol)的固体 Na_2CO_3 和 38.4g(0.96mol)NaOH 溶于 225ml 的水中，按实施例 1 中步骤 A 的方法制备得到 Mg-Al-LDHs，其 Mg^{2+}/Al^{3+}=4：1 。

步骤 B：3.0g LDHs 加入到盛有 100ml 去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，加入过量磷酸 6.5g，此时容器中由浑浊液变为澄清溶液。

步骤 C：按实施例 1 中步骤 C 方法制备得到层间阴离子为的 Mg-Al 型水滑石层柱材料。

由 X 射线衍射图可知，制备得到的插层结构 LDHs 材料其特征衍射峰向小角度移动，在 2θ=7.3° 处出现层间距为 d_{003}=1.2nm（大于步骤 A 制备的样品 d_{003}=0.76nm）的特征衍射峰；IR 谱图显示，制备得到的插层结构 LDHs 材料其 1377cm^{-1} 处 CO_3^{2-}峰消失，代之在 1260、1084、1018cm^{-1} 处出现根离子的不对称和对称吸收谱带。实验证明：采用返混沉淀方法将组装进入 LDHs 层间，得到层间阴离子为分子的 Mg-Al 型水滑石层柱材料。用稀盐酸滴定返混沉淀法制备的层柱材料，没有气泡产生，说明用这种方法制备的 LDHs 层柱材料虽然没有采用 N_2 气保护，但层间没有 CO_3^{2-}离子，所以这种合成方法较好的克服了 CO_3^{2-}离子与客体离子在层间共存的缺陷。

实施例 4

步骤 A：将 69.1g (0.24mol)的固体 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 50.0g(0.075mol)的固体 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 溶于 225ml 的 H_2O 中;另将 26.4g(0.24mol)的固体 Na_2CO_3 和 26.5g(0.65mol)NaOH 溶于 225ml 的水中，按实施例 1 中步骤 A 的方法制备得到 Zn-Al-LDHs，其 Zn^{2+}/Al^{3+}=1.6：1 。

步骤 B：3.0g LDHs 加入到盛有 100ml 去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，

加入过量苹果酸 5.5g，此时容器中由浑浊液变为澄清溶液。

步骤 C：按实施例 1 中步骤 C 方法制备得到层间阴离子为酒石酸的 Zn-Al 型水滑石层柱材料。

由 X 射线衍射图可知，制备得到的苹果酸插层结构 LDHs 材料其特征衍射峰向小角度移动，在 $2\theta=7.6°$ 处出现层间距为 $d_{003}=1.2nm$（大于步骤 A 制备的样品 $d_{003}=0.76nm$）的特征衍射峰；IR 谱图显示，制备得到的苹果酸插层结构 LDHs 材料其 $1377cm^{-1}$ 处 CO_3^{2-}峰消失，代之分别在 1587、$1390cm^{-1}$ 处出现羧酸根离子的不对称和对称吸收谱带。实验证明：采用返混沉淀方法将苹果酸组装进入 LDHs 层间，得到层间阴离子为苹果酸分子的 Zn-Al 型水滑石层柱材料。用稀盐酸滴定返混沉淀法制备的层柱材料，没有气泡产生，说明用这种方法制备的 LDHs 层柱材料虽然没有采用 N_2 气保护，但层间没有 CO_3^{2-}离子，所以这种合成方法较好的克服了 CO_3^{2-}离子与客体离子在层间共存的缺陷。

权 利 要 求 书

1．一种阴离子型超分子插层结构材料的组装方法，该方法包括下列步骤：

A．制备层间阴离子均为 CO_3^{2-}，且层板二价、三价阳离子摩尔比 M^{2+}/M^{3+}=2—4：1 的水滑石 CO_3-LDHs；

B．将一定量的 CO_3-LDHs 加入到盛有去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，按 CO_3-LDHs 与客体完全反应计，加入过量客体，此时容器中由浑浊液变为澄清溶液，备用，客体是具有一定的水溶解度，且其水溶液 pH<4 的无机酸或有机酸；

C．配制浓度为 0.01-0.5M 的 NaOH 水溶液加入带冷凝和搅拌的反应器中，一边搅拌，一边滴加步骤 B 得到的澄清溶液，保持滴加过程 pH>9，滴加结束，冷凝回流约 6h，过滤、用热水充分洗涤至 pH<8，大约在 85℃左右干燥 24h，插层组装得到客体柱撑 LDHs 层柱材料。

2．根据权利要求 1 所述的插层组装方法，其特征是客体分子优选盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、酒石酸、谷氨酸、天冬氨酸、柠檬酸、苹果酸、苯甲酸、对氨基苯甲酸或己二酸。

3．根据权利要求 1 所述的插层组装方法，其特征是 CO_3-LDHs 主体层板二价金属阳离子 M^{2+}可以是 Mg^{2+} 、Ni^{2+} 、Zn^{2+} 、 Fe^{2+}或 Cu^{2+}，三价金属阳离子 M^{3+}可以是 Co^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{3+}、Al^{3+}或 Ga^{3+}。

4．根据权利要求 1 所述的插层组装方法，其特征是 CO_3-LDHs 主体层板二价金属阳离子 M^{2+}优选 Mg^{2+}或 Zn^{2+}；三价金属阳离子 M^{3+}优选 Al^{3+}或 Fe^{3+}。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN02/00754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/624, B01J 21/00

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)

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1171979A(04. Feb. 1998), RWE DEA AG(DE), see claims 1-7 and page 3-7.	1
A	CN1358691A(17. July 2002), UNVI BEIJING CHEM ENG, see page 2-4 and claims 3-4.	1-4
A	CN1288078A(21. March 2001), UNVI BEIJING CHEM ENG, see whole document.	1
A	CN1289307A(28. March 2001), KYOWA CHEM IND CO LTD(JP), see page 5-12.	1
A	JP8311253A(26. November 1996), CHISSO CORP, see whole document.	1
A	CN1056827A(11th. December 1991), (UNMS) UNIV MICHIGAN STATE, see whole document.	1

☐ 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
20. March 2003 (20.03.2003)

Date of mailing of the international search report
10 APR 2003 (10.04.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
Zhou Quan

Telephone No. 86-10-62093109

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN02/00754

Patent document cited in search report	Publication date	patent family members	Publication date
CN1171979A	1998-02-04	NONE	
CN1358691A	2002-07-17	NONE	
CN1288078A	2001-03-21	NONE	
CN1289307A	2001-03-28	WO00/32515A	2000-06-08
		AU1411300 A	2000-06-19
		EP1052223A	2000-11-15
		TR200002346T	2000-11-21
		JP2001002408A	2001-01-09
		PL342134A	2001-05-21
		HU0100823A	2001-06-28
JP8311253 A	1996-11-26	NONE	
CN1056827A	1991-12-11	WO9118670 A	1991-12-12
		US5079203 A	1992-01-07
		EP0484495 A	1992-05-13
		JP4504840T	1992-08-27
		ES2032270T	1993-02-01
		EP0550415 A2	1993-07-07
		EP0550415 A3	1993-09-15
		EP0484495 A4	1993-11-10
		CA2063731 C	1997-01-14
		EP0484495 B1	1997-07-09
		EP0550415 B1	1997-07-09
		DE69126759E	1997-08-14
		DE69126785E	1997-08-14
		JP2713316B2	1998-02-16
		KR9600496 B1	1996-01-08

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN02/00754

A. 主题的分类

IPC 7　　C04B35/624, B01J 21/00

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(标明分类体系和分类号)

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，如果实际可行的，使用的检索词)

C. 相关文件

类　型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求编号
A	CN1171979A(1998 年 2 月 4 日)，德国泰克萨科股份公司，见说明书第 3 页－第 7 页，权利要求 1－7。	1
A	CN1358691A(2002 年 7 月 17 日)，北京化工大学，见说明书第 2 页－第 4 页，权利要求 3、4。	1-4
A	CN1288078A(2001 年 3 月 21 日)，北京化工大学，参见全文。	1
A	CN1289307A(2001 年 3 月 28 日)，协和化学工业株式会社，参见说明书第 5 页－第 12 页。	1
A	JP8311253A(1996 年 11 月 26 日)，CHISSO CORP，参见全文。	1
A	CN1056827A(1991 年 12 月 11 日)，密歇根州州立大学托管委员会，参见全文。	1

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型：

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件，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的在后文件，它与申请不相抵触，但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件，仅仅考虑该文件，权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"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，权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
20.3 月 2003 年（20.03.2003）	10. 4月 2003 (10.04.03)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号：　86-10-62019451	受权官员 周荃 电话号码：86-10-62093109

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN02/00754

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1171979A	1998-02-04	无	
CN1358691A	2002-07-17	无	
CN1288078A	2001-03-21	无	
CN1289307A	2001-03-28	WO00/32515A	2000-06-08
		AU1411300 A	2000-06-19
		EP1052223A	2000-11-15
		TR200002346T	2000-11-21
		JP2001002408A	2001-01-09
		PL342134A	2001-05-21
		HU0100823A	2001-06-28
JP8311253 A	1996-11-26	无	
CN1056827A	1991-12-11	WO9118670 A	1991-12-12
		US5079203 A	1992-01-07
		EP0484495 A	1992-05-13
		JP4504840T	1992-08-27
		ES2032270T	1993-02-01
		EP0550415 A2	1993-07-07
		EP0550415 A3	1993-09-15
		EP0484495 A4	1993-11-10
		CA2063731 C	1997-01-14
		EP0484495 B1	1997-07-09
		EP0550415 B1	1997-07-09
		DE69126759E	1997-08-14
		DE69126785E	1997-08-14
		JP2713316B2	1998-02-16
		KR9600496 B1	1996-01-08