

(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
2009年2月5日 (05.02.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/015577 A1

(51) 国际专利分类号:

C08G 63/06 (2006.01) A01G 13/02 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)

Xinyu) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区赤峰路65号313室, Shanghai 200092 (CN).

(21) 国际申请号:

PCT/CN2008/071667

(74) 代理人: 上海光华专利事务所(J.Z.M.C PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市杨浦区国定路335号5022室余明伟, Shanghai 200433 (CN).

(22) 国际申请日:

2008年7月17日 (17.07.2008)

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

200710044504.3
2007年8月2日 (02.08.2007) CN

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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。

(54) Title: PRODUCING METHOD FOR POLYLACTIC ACID-BASED COPOLYMER

(54) 发明名称: 聚乳酸基共聚物的制备方法

(57) Abstract: Producing method for polylactic acid-based copolymer. Lactic prepolymer is made by direct melt polycondensation, and then is copolymerized with aliphatic polycarbonate diol to obtain low molecular weight lactic acid copolymer. Finally a high molecular weight polylactic acid-based multi-block copolymer is made by chain-extending with good biodegradability and some tenacity. Producing method of the present invention is technically simple and is easy to carrying out industrial production, and copolymer resin product obtained can be completely biodegraded and be used widely.

A1 (57) 摘要:

本发明涉及一种聚乳酸基共聚物的制备方法。本发明采用熔融直接缩聚的方法制备出乳酸预聚物, 然后再与脂肪族的聚酯二元醇进行共聚, 制备低分子量聚乳酸共聚物, 最后通过扩链的方法制备出高分子量的具有良好的生物降解性和一定韧性聚乳酸多元嵌段共聚物。本发明方法工艺简单, 易于工业化生产, 制得的共聚树脂产品可完全生物降解, 应用领域广泛。

WO 2009/015577 A1

聚乳酸基共聚物的制备方法

技术领域

本发明涉及聚乳酸基共聚物的制备方法。

背景技术

聚乳酸 PLA (Poly Lactic Acid) 来源于可再生资源农作物 (如玉米)，最突出的优点是生物可降解性，其使用后能被自然界中微生物完全降解，最终生成二氧化碳和水，不污染环境，对保护环境非常有利。PLA 的广泛使用不仅可以缓解目前比较严重的资源危机和环境污染，而且还可以缓解我国农产品出路问题。此外，PLA 还具有很好的力学性质、热塑性、成纤性、透明度高，适用于吹塑、挤出、注塑等多种加工方法，加工方便，部分性能优于现有通用塑料聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等材料。然而，PLA 质硬、韧性较差，缺乏柔性和弹性，极易弯曲变形；结晶度较高，降解速度不易控制，不能通过化学反应实现功能扩展。聚乳酸的这些特点极大地限制了其用途及使用效果，急需通过改性的方法使其性能得到改善。

聚己内酯二元醇、脂肪族聚碳酸酯二元醇不但在分子中含有柔性链段，而且具有良好的生物可降解性。将聚己内酯和脂肪族聚碳酸酯二元醇与聚乳酸进行共聚可以改善聚乳酸的韧性，同时不会影响聚乳酸本身的可降解性。

发明内容

本发明的目的在于提供一种韧性良好的聚乳酸基共聚物材料的制备方法。本发明获得的聚酯包含 10%-50% 可降解脂肪族聚酯，50%~90% 聚乳酸。本发明通过在聚乳酸分子链上引入柔性链段，然后采用扩链法制备出高分子量的性能良好的聚乳酸共聚物，此共聚物表现出相当优异的弹性、柔韧性、抗水解性、热稳定性、耐候性和抗化学品性能以及生物可降解性。本发明方法工艺简单，易于工业化生产，制得的共聚树脂产品可生物降解，应用领域广泛包括包装、汽车、航空航天、电子电器等领域。

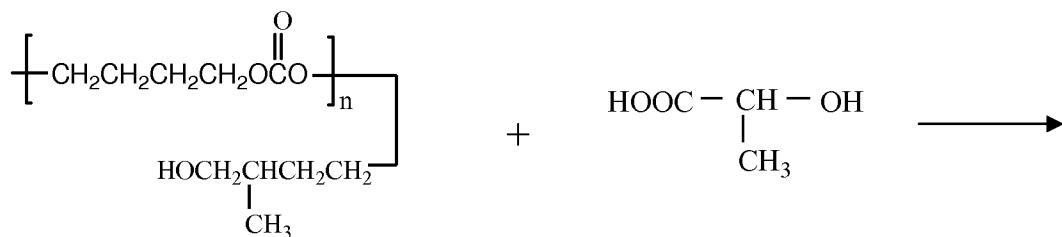
本发明采用熔融直接缩聚的方法制备出乳酸预聚物，然后通过扩链的方法制备出高分子量的聚乳酸多元嵌段共聚物。具体步骤是：

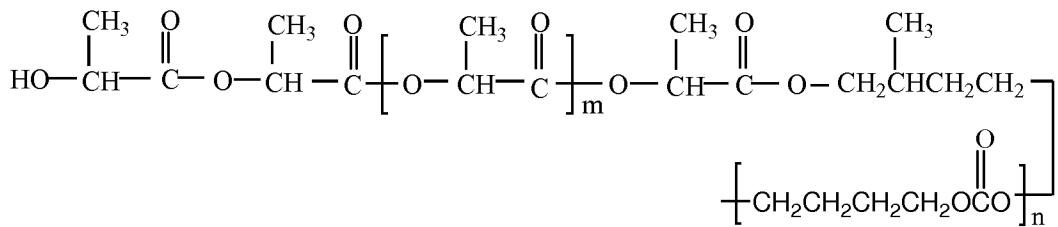
(1) 将乳酸和脂肪族聚酯二元醇加入到反应釜中，抽真空，在催化剂作用下进行缩聚反应，得到聚乳酸聚酯共聚物。聚乳酸的分子结构是 HOCH(CH₃)COOH，我们看到聚乳酸的官能度为 2，一端是羧基，另一端是羟基，可以发生 r=1 的酯化反应，所发生的缩聚反应为线型缩聚。首先两个分子的乳酸形成二聚体，由于该二聚体上仍然是一端羧基，一端羟基，仍然可以发生酯化反应，可以与乳酸反应，也可以与另一个二聚体反应。这样接着产生了三聚体，四聚体等，这些低聚体不但可以和乳酸反应，他们之间也能够相互反应，形成聚合度更高的产物。最终形成了分子量很大的线型缩聚物，并伴随有水的生成。聚酯化反应的每一步都是可逆平衡反应，从实际上考虑，如果想要获得更高分子量的聚合物，必须是平衡反应向生成聚合物一方移动。但当加入二元醇后，使得反应体系中的羟基扩链，打破了平衡反应，使反应向相反的方向移动，聚合产物的分子量下降，所加的二元醇量越多，逆反应就越激烈，因此聚合产物的分子量越低，所以需控制乳酸和聚酯二元醇的比例。

(2) 将步骤(1)中得到的低分子量聚乳酸聚酯共聚物在扩链剂和催化剂的作用下进行扩链反应，得到高分子量的聚乳酸聚酯共聚物。

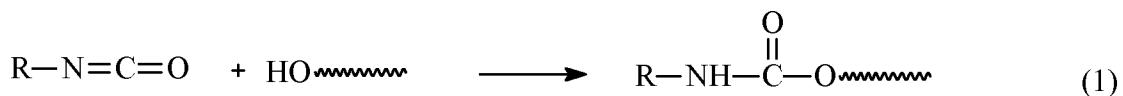
本发明更为详细的步骤是：

(1) 将乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇加入到反应釜中，抽真空，在催化剂作用下进行缩聚反应，反应釜中的压力为 1000~2000Pa，温度为 90~120℃，反应 1~5 h，然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下，将反应温度升至 150~200℃，继续反应 15~20h，得到 M_w=0.8×10³~3.0×10⁴ 的乳酸预聚物；





(2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通N₂气，在扩链剂和催化剂的作用下进行扩链反应；反应温度为150~200℃，反应10~50分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量M_w为1×10⁵~2×10⁵。



本发明中所述的脂肪族聚酯二元醇包括：聚己内酯二元醇、聚碳酸亚丙酯、聚碳酸1,6-己二醇酯、聚1,6-己二醇碳酸酯二醇、聚六亚甲基碳酸酯二醇、聚碳酸1,4-丁二醇酯等。

本发明中所述的脂肪族聚碳酸酯二元醇重均分子量Mw=1000~5000。

本发明中在步骤(1)中的缩聚反应中，乳酸和脂肪族聚酯二元醇反应的摩尔比为50:1~10:1。

本发明中在步骤(2)中扩链反应的催化剂为辛酸亚锡、氯化亚锡、二丁基锡二月桂酸酯、辛酸铁、辛酸钴，环氧酸锌、三亚乙基二胺、乙醇胺和二乙醇胺等中的一种或几种。

本发明中所述的扩链剂为二异氰酸酯类化合物或异氰酸酯类化合物，酰胺类化合物，其结构如下

本发明中乳酸预聚体与扩链剂摩尔比为3:1~1:1

本发明中在扩链反应前先将乳酸预聚体进行精制、提纯。

本发明的优点在于

(1) 采用扩链的方法对乳酸预聚物进行扩链制备出生物降解性能优良的、高分子量的、机械性能优良的聚乳酸材料。

(2) 不同结构、不同性能线性的脂肪族聚碳酸酯的引入，改变了聚乳酸本身的脆性，使得制备出的共聚物具有优良的机械性能。

(3) 相对于两部法制备高分子量的聚乳酸，本发明工艺简单、可行，易于工业化生产。

具体实施方式

实施例 1：

(1) 将L-乳酸 400g和脂肪族聚碳酸酯二元醇（分子量 2000） 20g加入到真空反应釜中，加入催化剂辛酸亚锡 1g，抽真空，反应釜中的压力为 1000~2000Pa，温度为 100℃，反应 2 h，然后将反应釜中的压力降至 100Pa以下，将反应温度升至 160℃，继续反应 16h，得到 $M_w=0.8\times10^3\sim3.0\times10^4$ 的乳酸预聚物；

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通 N_2 气，加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和催化剂辛酸亚锡，进行扩链反应，其中PLA 和HDI摩尔量比为 3: 1，辛酸亚锡加入量为 1%；反应温度为 170℃，反应 30 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1\times10^5\sim2\times10^5$ 。

实施例 2：

(1) 将L-乳酸 800g和聚己内酯二元醇（分子量 3000） 40g加入到真空反应釜中，加入催化剂辛酸亚锡 1g，抽真空，反应釜中的压力为 1000~2000Pa，温度为 100℃，反应 2 h，然后将反应釜中的压力降至 100Pa以下，将反应温度升至 160℃，继续反应 16h，得到 $M_w=0.8\times10^3\sim3.0\times10^4$ 的乳酸预聚物；

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通 N_2 气，加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和催化剂辛酸亚锡，进行扩链反应，其中PLA 和HDI摩尔量比为 3: 1，辛酸亚锡加入量为 1%；反应温度为 170℃，反应 30 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1\times10^5\sim2\times10^5$ 。

实施例 3：

(1) 将L-乳酸 800g和脂肪族聚碳酸酯二元醇（分子量 4000） 40g加入到真空反应釜中，加入催化剂辛酸亚锡 1g，抽真空，反应釜中的压力为 1000~2000Pa，温度为 100℃，反应 2 h，然后将反应釜中的压力降至 100Pa以下，将反应温度升至 160℃，继续反应 16h，得到 $M_w=0.8\times10^3\sim3.0\times10^4$ 的乳酸预聚物；

(2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通N₂气，加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和催化剂辛酸亚锡，进行扩链反应，其中PLA和HDI摩尔量比为2.5:1，辛酸亚锡加入量为1%；反应温度为170℃，反应30分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量M_w为1×10⁵～2×10⁵。

实施例4：

(1) 将L-乳酸800g和脂肪族聚碳酸酯二元醇(分子量2000)20g加入到真空反应釜中，加入催化剂辛酸亚锡1g，抽真空，反应釜中的压力为1000～2000Pa，温度为110℃，反应2h，然后将反应釜中的压力降至100Pa以下，将反应温度升至170℃，继续反应20h，得到M_w=0.8×10³～3.0×10⁴的乳酸预聚物；

(2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通N₂气，加入扩链剂二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和催化剂辛酸亚锡，进行扩链反应，其中PLA和MDI摩尔量比为2:1，辛酸亚锡加入量为1%；反应温度为180℃，反应30分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量M_w为1×10⁵～2×10⁵。

实施例5：

(1) 将L-乳酸800g和脂肪族聚碳酸酯二元醇(分子量2000)20g加入到真空反应釜中，加入催化剂辛酸亚锡1g，抽真空，反应釜中的压力为1000～2000Pa，温度为110℃，反应2h，然后将反应釜中的压力降至100Pa以下，将反应温度升至170℃，继续反应20h，得到M_w=0.8×10³～3.0×10⁴的乳酸预聚物；

(2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通N₂气，加入扩链剂二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和催化剂二丁基锡二月桂酸酯，进行扩链反应，其中PLA和MDI摩尔量比为2.5:1，二丁基锡二月桂酸酯加入量为1%；反应温度为180℃，反应30分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量M_w为1×10⁵～2×10⁵。

表 1 共聚物分子量

实施例号	NCO/OH	[η]	Mn	Mw	Mw/Mn
1	3	1.379	39311	209970	5.34
2	3	1.294	39896	249762	6.26

3	2.5	1.047	45824	198983	4.34
4	2	0.785	39616	113812	2.87
5	2.5	0.891	30586	121714	3.98

表 2 共聚物的机械参数

实施例号	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率 (%)
1	5.45	238.88
2	6.05	165.26
3	6.95	199.24
4	8.49	68.38
5	5.03	100.13

权利要求

1. 一种聚乳酸基共聚物的制备方法，该方法的特征在于：
 - (1) 将乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇加入到反应釜中，抽真空，在催化剂作用下进行缩聚反应，反应釜中的压力为 1000~2000Pa，温度为 90~120℃，反应 1~5 h，然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下，将反应温度升至 150~200℃，继续反应 15~20h，得到 $M_w=0.8\times10^3\sim3.0\times10^4$ 的乳酸预聚物；
 - (2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通 N_2 气，在扩链剂和催化剂的作用下进行聚合反应；反应温度为 150~200℃，反应 10~50 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1\times10^5\sim2\times10^5$ 。
2. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：所述的脂肪族聚碳酸酯二元醇选自聚碳酸亚丙酯、聚碳酸 1, 6-己二醇酯、聚 1, 6-己二醇碳酸酯二醇、聚六亚甲基碳酸酯二醇或聚碳酸 1, 4-丁二醇酯。
3. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：所述的脂肪族聚碳酸酯二元醇重均分子量 $M_w=1000\sim5000$ 。
4. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：在步骤(1)中的缩聚反应中，乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇反应的摩尔比为 50:1~10:1。
5. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：在步骤(2)中扩链反应的催化剂为辛酸亚锡、氯化亚锡、二丁基锡二月桂酸酯、三氧化二锑、氯化鋯、辛酸铁、辛酸钴，环氧酸锌、三亚乙基二胺、乙醇胺和二乙醇胺等中的一种或几种。
6. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：所述的扩链剂为二异氰酸酯类化合物或异氰酸酯类化合物，酰胺类化合物。
7. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：乳酸预聚体与扩链剂摩尔比为 3:1~1:1
8. 根据权利书要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于：在扩链反应前先将乳酸预聚体进行精制、提纯。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/071667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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: C08G63/-; C08J5/-; A01G13/02

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; PAJ; CNKI; CPRS; +lactic, acid, +lactide, +hydroxyl+, +carboxylic, hydroxyacid, +carbonate, block+, chain, extend+, copolymer+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN101121780A(UNIV TONGJI) 13 February 2008 (13.02.2008) Claims 1-7	1-8
Y	US6130271A (TYCO GROUP SARL) 10 October 2000 (10.10.2000) Abstract, Examples 1-9	1-8
Y	WO2005116110A1 (MITSUI CHEM INC) 08 December 2005 (08.12.2005) Abstract, Claims 1-11	1-8
Y	EP1555278A1 (FLIPSEN T A C et al.) 20 July 2005 (20.07.2005) Abstract, Claims 1-29	1-8
A	US6316581B1 (GROSS R A et al.) 13 November 2001 (13.11.2001) The whole document	1-8

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 September 2008 (28.09.2008)

Date of mailing of the international search report
30 Oct. 2008 (30.10.2008)

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

LI, Kaiyang
Telephone No. (86-10)62084429

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2008/071667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI, Xiqun et al. Synthesis and Characterization of Copolymer Lactide and Ethylene Carbonate. Polymer Materials Science & Engineering. vol.22, No.2, pages 75-78	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2008/071667

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101121780A	13.02.2008	NONE	
EP1555278A1	20.07.2005	WO2005068533A1 EP1709103A1 AU2005205409A1 CN1910217A US2007155906A1 JP2007522274T	28.07.2005 11.10.2006 28.07.2005 07.02.2007 05.07.2007 09.08.2007
US6130271A	10.10.2000	NONE	
WO2005116110A1	08.12.2005	EP1752482A1 KR20070030804A CN1989173A INDELNP200607143E US2008015331A1 JP2006513898T	14.02.2007 16.03.2007 27.06.2007 24.08.2007 17.01.2008 03.04.2008
US6316581B1	13.11.2001	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/071667

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/06 (2006.01) i

C08G63/91 (2006.01) i

A01G13/02 (2006.01) n

C08J5/22 (2006.01) n

A. 主题的分类

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)

IPC: C08G63/-; C08J5/-; A01G13/02

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; PAJ; CNKI; CPRS; +lactic, acid, +lactide, +hydroxyl+, +carboxylic, hydroxyacid, +carbonate, block+, chain, extend+, copolymer+, 乳酸, 交酯, 羟基, 丙酸, 羧酸, 碳酸酯, 缩聚, 共聚, 扩链, 嵌段

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
PX	CN101121780A(同济大学) 13.2 月 2008 (13.02.2008)权利要求 1-7	1-8
Y	US6130271A (TYCO GROUP SARL) 10.10 月 2000 (10.10.2000)摘要、 实施例 1-9	1-8
Y	WO2005116110A1 (三井化学株式会社) 08.12 月 2005 (08.12.2005)摘要、 权利要求 1-11	1-8
Y	EP1555278A1 (FLIPSEN T A C, 等) 20.07 月 2005 (20.07.2005)摘要、 权利要求 1-29	1-8
A	US6316581B1 (GROSS R A, 等) 13.11 月 2001 (13.11.2001) 全文	1-8
A	李喜群, 等. 丙交酯与碳酸亚乙酯的共聚及性能表征. 高分子材料科学与 工程, vol.22, No.2, 第 75-78 页	1-8

 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

“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

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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

“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

“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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“&” 同族专利的文件

“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

国际检索实际完成的日期

28.9 月 2008 (28.09.2008)

国际检索报告邮寄日期

30.10 月 2008 (30.10.2008)

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

李开扬

电话号码: (86-10) 62084429

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/071667

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101121780A	13.02.2008	无	
EP1555278A1	20.07.2005	WO2005068533A1 EP1709103A1 AU2005205409A1 CN1910217A US2007155906A1 JP2007522274T	28.07.2005 11.10.2006 28.07.2005 07.02.2007 05.07.2007 09.08.2007
US6130271A	10.10.2000	无	
WO2005116110A1	08.12.2005	EP1752482A1 KR20070030804A CN1989173A INDELNP200607143E US2008015331A1 JP2006513898T	14.02.2007 16.03.2007 27.06.2007 24.08.2007 17.01.2008 03.04.2008
US6316581B1	13.11.2001	无	

主题的分类

C08G63/06 (2006.01) i

C08G63/91 (2006.01) i

A01G13/02 (2006.01) n

C08J5/22 (2006.01) n