

(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
2016 年 10 月 6 日 (06.10.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/155337 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 45/49 (2006.01) B01J 31/06 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01) B01J 31/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/095595
- (22) 国际申请日: 2015 年 11 月 26 日 (26.11.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510158032.9 2015 年 4 月 3 日 (03.04.2015) CN
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 丁云杰 (DING, Yunjie); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李存耀 (LI, Cunyao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 严丽 (YAN, Li); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY)

ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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: INTERNAL OLEFIN HYDROFORMYLATION PROCESS FOR PRODUCING HIGH NORMAL/ISO RATIO ALDEHYDES

(54) 发明名称: 一种内烯烃氢甲酰化制备高正异比醛的方法

(57) Abstract: Disclosed is an internal olefin hydroformylation process for producing high normal/iso ratio aldehydes that utilizes a multiphase catalyst having one, two, or three of the metals Rh, Co, and Ir as active components, and a phosphine-containing organic hybrid polymer with a multilevel porous structure as a carrier, wherein the phosphine-containing organic hybrid polymer is copolymerized from an olefin group-containing polydentate organophosphine ligand and a monodentate organophosphine ligand. Such a ligand-based multiphase catalyst is suitable for use in reactors such as a fixed bed, a slurry bed, a bubble bed, or a trickle bed. The multiphase catalyst provided in the present invention has a favorable performance in an internal olefin hydroformylation reaction, and under the action of such a catalyst, an internal olefin is first isomerized into a terminal olefin and then hydroformylated to selectively produce a corresponding normal aldehyde, resulting in a product aldehyde having a high normal/iso ratio, greater than 15, and the resultant product has an alkane content lower than 1%.

(57) 摘要: 本发明公开了一种内烯烃氢甲酰化制备高正异比醛的方法,所述方法使用的多相催化剂中以金属 Rh、Co 或 Ir 中的一种、两种、三种作为活性组分,以多级孔结构含膦有机混聚物作为载体,含膦有机混聚物由含有烯烷基的多齿有机膦配体和单齿有机膦配体共聚而成。此类配位键型多相催化剂适用于固定床,浆态床,鼓泡床和滴流床等反应器中。本发明提供的多相催化剂在内烯烃氢甲酰化反应中具有很好的表现,内烯烃在此类催化剂的作用下先异构化为端基烯烃,再发生氢甲酰化反应选择性地生成相应的正构醛,因此产品醛的正异比高,可高于 15,得到的产物中烷烃含量低于 1%。

WO 2016/155337 A1

一种内烯烃氢甲酰化制备高正异比醛的方法

技术领域

本发明属于多相催化及精细化工领域，具体涉及一种含膦有机混聚物-金属多相催化剂及其制备方法和其在内烯烃氢甲酰化制高正异比醛生产中的应用。

背景技术

烯烃氢甲酰化反应(Hydroformylation, 又称OXO-Synthesis)是指过渡金属羰基配合物催化下的烯烃与合成气(CO/H_2)生成比原料烯烃高一个碳的醛的反应, 是最早实现工业生产的均相络合催化过程。烯烃氢甲酰化反应的不断发展主要得益于石油化学工业的推动, 石油裂解工艺及Fischer-Tropsch合成工艺产生大量的烯烃, 为氢甲酰化反应提供了廉价的合成原料, 使其工业化具备了物质基础; 同时烯烃氢甲酰化反应的产品醛是很有用的化学中间体, 它可以用来合成羧酸及相应的酯, 以及脂肪胺等, 最重要的用途是它可加氢转化成醇, 醇本身可作为有机溶剂、增塑剂和表面活性剂等广泛应用于精细化工领域。

专利CN1319580A叙述了具有较大空间位阻的多种二齿亚磷酸酯配体, 这些配体与Rh和Co等配位均相催化剂的高碳烯烃的氢甲酰化反应, 具有较高醛正异比的选择性。但是均相催化剂不易回收且配体合成较为困难。

专利CN1210514A报道了烯烃氢甲酰化反应的Rh络合物催化剂, Rh络合物是采用多齿的有机氮化合物作配体, 配体中含至少一个能在弱酸中被质子化的叔氨基, 但是催化剂同样面临不易回收的问题。

专利CN102911021A中, 利用Rh配合物与联苯骨架或联萘骨架双膦配体, 以及三苯基膦或亚磷酸酯三苯酯单膦配体组成的复合催化体系为催化剂, 在直链烯烃氢甲酰化反应中正构醛具有较高的选择性, 这样降低了价格昂贵的双膦配体的用量, 但是催化体系还是均相的, 催化剂无法重复利用。

专利CN1986055A中同样利用双亚磷酸酯和三苯基膦与Rh配合, 组成复合催化体系, 在丙烯的氢甲酰化反应中, 正丁醛和异丁醛摩尔比大于20, 显著延长了双亚磷酸酯配体的使用寿命, 明显减少三芳基膦的用量, 但是本质上还是均相反应, 同样面临催化剂回收利用困难的问题。

2001年, Holger Klein等人(Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, No.18)合成了NAPHOS型的均相配体, 该类配体与Rh络合后在端基烯烃及内烯烃氢甲酰化反应中取得了很好的选择性(产品醛的正异比很高)。但是催化体系本质上还是均相反应, 催化剂回收困难, 高碳烯烃包括内烯烃氢甲酰化反应成本很高。

UCC公司(联合碳化物公司)的Billig等人合成了Biphephos配体, 该配体在丙烯氢甲酰化反应中性能优异, Arno Behr及Christian Vogl等人利用Biphephos配体进一步系统地研究了该配体与Rh配合后催化内烯烃及端基烯烃的氢甲酰反应 (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 206, 179-184; 2005, 232, 41-44; 2005, 226, 215-219), 产物醛的立体选择性好, 并且Arno Behr及Christian Vogl还在两相烯烃氢甲酰化方面做了一些探索工作。但是始终没有从根本上解决均相催化剂多相化的问题, 催化剂失活很快, 并且没有实现催化剂的循环使用。

内烯烃的氢甲酰化一直是研究的难点与热点, 化学工作者们在应用于内烯烃氢甲酰化反应的均相的多齿配体合成方面倾注了大量心血, 但目前还没有专门针对于内烯烃氢甲酰化反应的多相催化剂及工艺出现。

发明内容

为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种含膦有机混聚物-金属多相催化剂及其在内烯烃氢甲酰化制高正异比醛生产中的应用。

本发明的技术方案为:

一种含膦有机混聚物-金属多相催化剂,以金属Rh、Co或Ir中的一种、两种、三种作为活性组分,以含膦有机混聚物为载体,催化剂中金属担载量为0.01~10wt% (优选0.1~5 wt%, 更优选为0.1~2 wt%), 含膦有机混聚物由含有烯烷基的多齿有机膦配体和含有烯烷基的单齿有机膦配体共聚 (典型的含乙烯基的单膦双膦配体合成方法详见文献*Chem. Commun.*, 2014, 50, 11844和*J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 5204) 而成, 活性金属组分与混聚物载体中裸露的P形成多重配位键, 形成的催化剂在内烯烃氢甲酰化生产高正异比醛工艺中表现优良。

所述的烯烷基优选为乙烯基, 所述的含有烯烷基的多齿有机膦配体为含乙烯基的二齿亚磷酸酯有机膦配体, 所述的含有烯烷基的单齿有机膦配体为含乙烯基的三苯基膦配体。

所述的有机混聚物载体具有多级孔结构, 比表面积为100~3000m²/g, 同时含有大孔、中孔和微孔 (其中大孔占总孔容的5-50%、中孔占总孔容的5-50%、微孔占总孔容的5-50%), 孔容为0.1~5.0cm³/g, 孔径分布在0.2~50.0nm。

所述的多相催化剂是将多齿有机膦配体和单齿有机膦配体混合后, 采用溶剂热聚合法, 经自由基引发剂引发有机膦配体中的烯烷基发生聚合反应, 生成具有多级孔结构含膦有机混聚物作为载体, 活性组分的前驱体与载体在有机溶剂中搅拌, 活性组分与含膦有机混聚物载体中裸露的P形成多重配位键, 蒸去挥发性溶剂后, 得到配位键型的多相催化剂。

多相催化剂的制备方法为:

a) 在273~473K (优选273~353K, 更优选280~300K), 惰性气体气氛下, 在有机溶剂中, 加入单齿有机膦配体和多齿有机膦配体、添加或不添加交联剂、再加入自由基引发剂, 混合后, 将混合物搅拌0.1~100小时, 优选的搅拌时间范围为0.1~50小时;

b) 将步骤a)制得的混合溶液转移至合成高压釜中, 273~473K (优选323~423K更优选353~403K), 惰性气体气氛下, 采用溶剂热聚合法, 静置1~100小时 (优选1~50小时, 更优选10~30小时) 进行聚合反应, 得到一种含膦有机混聚物;

c) 将步骤b)得到的混聚物, 在室温条件下真空抽除溶剂, 即得到具有多级孔结构的含有裸露P的有机混聚物, 即所述多相催化剂的载体;

d) 在273~473K (优选273~353K, 更优选280~300K), 惰性气体气氛下, 在含有活性组分前驱体的溶剂中, 加入步骤c)得到的有机混聚物载体, 搅拌0.1~100小时, 优选搅拌时间范围0.1~50小时, 之后, 真空抽除有机溶剂, 得到多相催化剂。

步骤a)中所述的有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯甲烷中一种或两种以上; 所述的交联剂为苯乙烯、乙烯、丙烯、二乙烯基苯、二甲氧基甲烷、二碘甲烷、多聚甲醛或1,3,5-三乙炔基苯中的一种或两种以上; 所述的自由基引发剂为过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈的一种或两种以上。

步骤a)中所述的单齿有机膦配体和多齿有机膦配体的摩尔比为0.01:1~100:1 (优选0.1:1~10:1, 更优选1:1~10:1), 在交联剂添加的情况下, 单齿有机膦配体与交联剂的摩尔比为0.01:1~10:1 (优选0.1:1~10:1, 更优选1:1~10:1), 单齿有机膦配体与自由基引发剂的摩尔比为300:1~10:1 (优选100:1~10:1, 更优选100:1~20:1), 聚合成有机混聚物前, 单齿有机膦配体在有机溶剂中的浓度范围为0.01~1000g/L (优选0.1~100g/L, 更优选1~100g/L)。

步骤d)中所述的溶剂为水、苯、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯甲烷中一种或两种以上,所述的活性组分为Rh、Co、Ir中的一种、两种或三种,其中Rh的前驱体为 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 RhCl_3 ;Co的前驱体为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 CoCl_2 ;Ir的前驱体为 $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 IrCl_4 。催化剂中金属担载量范围为0.01~10wt%(优选0.1~5 wt%,更优选为0.1~2 wt%)。

制备出的含P有机混聚物载体负载活性金属的催化剂用于内烯烃氢甲酰化反应中,催化活性高,产品选择性好,可用于固定床,浆态床,鼓泡床和滴流床反应工艺中。反应温度323~573K,反应压力0.1~10.0MPa,气体空速100~20000 h^{-1} ,液时空速0.01~10.0 h^{-1} 。反应原料合成气的主要组分为 H_2 和CO,还含有 N_2 、He、 CO_2 、Ar中的一种或二种以上,(H_2 +CO)体积含量为20~100%, H_2 /CO体积比为0.5~5.0。原料内烯烃主要来源于石油催化裂解、费托合成、炼厂干气回收等过程的 C_4 ~ C_{20} 的烯烃,双键可以位于碳链的2~10号位置上,还含有 C_4 ~ C_{20} 的烷烃中的一种或二种以上。本工艺及方法原料适应性强,可以为 C_4 ~ C_{20} 内烯烃中的一种(包括端基烯烃)或几种,原料纯度为20~100%,产品主要为比原料烯烃多一个碳原子的正构醛。

本发明的反应原理:

本发明将典型的双膦配体比如Biphephos的芳环上引入乙烯基(Vinyl)基团,即一种含有乙烯基的多齿有机膦配体(Vinyl Biphephos)作为聚合单体,在高压釜中利用溶剂热聚合法,与单齿有机膦配体比如三(4-乙烯基苯)基膦共聚形成具有高表面积和多级孔道结构的有机混聚物,由于该有机混聚物骨架中具有大量暴露含有孤对电子的P,可作为催化剂载体与活性过渡金属离子空轨道形成多重配位键,进而形成催化活性位。在该催化剂中,有机膦混聚物同时具备载体和配体的双重功能,活性金属组分高分散于该载体中,与高浓度裸露P形成多重配位键。活性金属组分以单原子形式高分散于有机膦混聚物载体中,大大提高了金属的利用效率。且活性组分不易流失,催化剂寿命长,骨架中的多齿膦配体具有显著的立体效应,制备出来的催化剂可显著提高产物的立体选择性。

本发明所提供的催化剂有机混聚物载体骨架中含有P,有机混聚物兼具配体和载体的双重功能;活性金属组分能够以单原子或离子的方式分散在这种大表面积多级孔结构有机混聚物载体中,大大提高了金属利用效率。载体有机膦混聚物骨架中的单膦配体结构单元使混聚物具有较高P浓度,容易与活性金属组分形成二重或多重金属-P配位键,该配位键具有较强的化学键合能力,使得活性组分不易流失。

本发明的有益效果为:

本发明所述的多相催化剂骨架中含有多齿和单齿有机膦配体结构单元,其中单齿有机膦配体使混聚物的表面上存在较高裸露的P,多齿膦配体则具有显著的立体效应,活性金属原子或离子与混聚物上的裸露P形成多重配位键,活性组分不易流失,催化剂的活性组分为Rh、Co或Ir,此类催化剂具有较高的立体选择性,混聚物具有高比表面积多级孔结构,具备载体和配体的双重功能,活性金属组分可能以单原子形式高分散于有机膦混聚物载体孔道中或表面上,提高了金属组分的利用效率。

此类配位键型多相催化剂适用于固定床,浆态床,鼓泡床和滴流床等反应工艺,本发明所提供的内烯烃氢甲酰化生产相应醛的工艺及方法,可使用固定床,浆态床,鼓泡床和滴流床等反应工艺,内烯烃在氢甲酰化反应首先异构化为端基烯烃,进而选择性的生成附加值较高的正构醛,可以解决内烯烃氢甲酰化反应多相化过程中长期存在的反应活性和选择性差,以及金属组分流失严重等问题。

本发明提供的多相催化剂在内烯烃氢甲酰化反应中具有很好的表现,内烯烃在此类

催化剂的作用下先异构化为端基烯烃，再发生氢甲酰化反应选择性地生成相应的正构醛，因此产品醛的正异比高，可高于 15，得到的产物中烷烃含量低于 1%，该多相催化剂稳定性好，催化剂与反应物、产品的分离简单而且高效。大大降低了正构醛的生产成本，为内烯烃氢甲酰化反应提供了新的工业化技术。

附图说明

图 1 中，A 图为典型的烯烃基功能化的双膦配体，B 图为 Vinyl Biphephos 结构示意图。

图 2 是 Vinyl Biphephos 聚合技术路线示意图。

图 3 是聚合中用到的典型的单齿有机膦配体和多齿有机膦配体及交联剂的示意图，其中，L1-L16 为单齿有机膦配体，L17-L19 为多齿有机膦配体，L20 和 L21 为交联剂。

图 4 为 Vinyl Biphephos 配体的 ^1H 谱。

图 5 为 Vinyl Biphephos 配体的 ^{13}C 谱。

图 6 为 Vinyl Biphephos 配体的 ^{31}P 谱。

图 7 为 Vinyl Biphephos 配体的高分辨质谱。

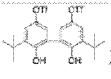
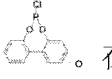
图 8 为 N_2 氛围下实施例 1 合成的催化剂热重曲线。

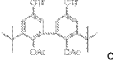
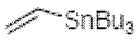
具体实施方式

下述实施例对本发明进行更好的说明，但不限制本发明所要保护的范围。

典型的单膦配体三(4-乙烯基苯)基膦 (L1) 合成过程为：在冰水浴和氮气氛围下，向带有磁搅拌子的 500ml 三口圆底烧瓶中，依次加入镁粉 2.5g，逐滴加入对溴苯乙烯和无水乙醚的混合溶液 (18.3g 对溴苯乙烯+100ml 无水乙醚)，所得反应混合物在室温条件下搅拌 2 小时使反应完全。冰水浴下逐滴加入三氯化磷和无水乙醚的混合溶液 (4.6g 三氯化磷+10ml 无水乙醚)，所得反应混合物在室温下搅拌 2 小时。冰水浴下向反应体系中加入 50ml 去离子水，室温下反应 2 小时。分液取有机相，有机相蒸发掉溶剂后制得的初级产品，经硅胶柱层析提纯，即用硅胶作固定相，乙酸乙酯/石油醚 (体积比 1:10) 组成的混合溶剂作洗脱液，最终可得白色粉末状固体，即为三(4-乙烯基苯)基膦 (L1)。

典型的双膦配体 Vinyl Biphephos (附图 1) 合成过程为：依据文献 (*Org.*

Lett., 2009, 11, 971) 可得中间物 A:  和 B: 。在冰水浴和氮气氛围下，500ml 三口烧瓶中，依次加入 7.6g A，50mg DMAP (4-二甲氨基吡啶) 和 32mg 醋酸酐，充分

反应后经硅胶柱纯化后可得 C: 。C 与  反应并用硅胶柱纯化可得 D:

。用乙醇溶液中，KOH 存在下用 LiH_4Al 还原 D 可得 E: 。在冰水浴和氮气氛围下，500ml 三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，10ml 三乙胺，随后加入 3.5g E 和 5.0g B，室温下充分搅拌反应 2h。用硅胶作固定相，乙酸乙酯/石油醚 (体积比 1:10) 组成的混合溶剂作洗脱液，最终可得灰色粉末状固体，即为 Vinyl Biphephos。

实施例 1

在 298K 和惰性气体保护氛围下，将 10.0 克 Vinyl Biphephos 单体(附图 1)溶于 100.0ml 四氢呋喃溶剂中，同时加入 2.5g 共单体三(4-乙烯基苯)基膦 (L1)，向上述溶液中加入 1.0 克自由基引发剂偶氮二异丁腈，搅拌 2 小时。将搅拌好的溶液移至高压釜中，于 373K 和惰性气体保护氛围下利用溶剂热聚合法进行聚合 24 h。待上述聚合后的溶液冷却至室温，室温条件真空抽走溶剂，即得到由 Vinyl Biphephos 和三(4-乙烯基苯)基膦有机单体共聚的有机膦混聚物载体。图 2 为 Vinyl Biphephos 有机混聚物载体聚合技术路线的示意

图。称取 3.13 毫克乙酰丙酮三羰基铑溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂中，加入 1.0 克由 Vinyl Biphephos 和三(4-乙烯基苯)基膦共聚得到的有机混聚物载体，将此混合物在 298K 和惰性气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即获得应用于内烯烃氢甲酰化反应的优良催化剂。

实施例 2

在实施例 2 中，除了称取 10.0 克共单体三(4-乙烯基苯)基膦 (L1)，替代 2.5 克共单体三(4-乙烯基苯)基膦 (L1)，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 3

在实施例 3 中，除了称取 0.1 克自由基引发剂偶氮二异丁腈替代 1.0 克自由基引发剂偶氮二异丁腈外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 4

在实施例 4 中，除了用 50.0ml 四氢呋喃溶剂替代 100.0ml 四氢呋喃溶剂外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 5

在实施例 5 中，除了用 100.0ml 二氯甲烷溶剂替代 100.0ml 四氢呋喃溶剂外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 6

在实施例 6 中，除了用 393K 聚合温度替代 373K 聚合温度外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 7

在实施例 7 中，除了用 12h 聚合时间替代 24h 聚合时间外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 8

在实施例 8 中，除了再加入 10.0 克 L20 作为交联剂外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 9

在实施例 9 中，除了再加入 1.0 克苯乙烯作为交联剂外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 10

在实施例 10 中，称取 14.05 毫克乙酰丙酮二羰基钴替代乙酰丙酮三羰基铑溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 11

在实施例 11 中，称取 2.05 毫克乙酰丙酮三羰基铱替代乙酰丙酮三羰基铑溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂外，其余的催化剂合成过程与实施例 1 相同。

实施例 12

将上述制备的催化剂 0.5g 固定床反应器中，两端装入石英砂。微量进料泵泵入 2-辛烯，其流量为 0.1ml/min，质量流量计控制合成气（体积比 $H_2:CO=1:1$ ）空速 $1000h^{-1}$ ，在 373K，1MPa 条件下进行氢甲酰化反应。反应经冰浴冷却的收集罐收集。所获得液体产品采用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用正丙醇作内标。收集罐出来的尾气采用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果列于表 1。

实施例 13

将实施例 1-11 制备的催化剂 0.5g 固定床反应器中，两端装入石英砂。微量进料泵泵入 cis-4-己烯，其流量为 0.1ml/min，质量流量计控制合成气（体积比 $H_2:CO=1:1$ ）空

速 1000h^{-1} , 在 373K , 1MPa 条件下进行氢甲酰化反应。反应经冰浴冷却的收集罐收集。所获得液体产品采用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析, 采用正丙醇作内标。收集罐出来的尾气采用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果列于表 2。

表 1 实施例 1-13 中合成的催化剂比表面积和 2-辛烯反应数据

项目	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Rh 担载量	TOF (h^{-1})*	正构醛: 异构醛
实施例 1	1000.3	0.125%	369.8	18.7
实施例 2	1236.9	0.125%	412.0	25.6
实施例 3	993.6	0.125%	386.9	16.8
实施例 4	997.5	0.125%	345.4	22.0
实施例 5	203.7	0.125%	120.3	21.6
实施例 6	1003.7	0.125%	323.9	17.6
实施例 7	800.6	0.125%	238.6	20.0
实施例 8	1496.8	0.125%	336.9	21.8
实施例 9	798.6	0.125%	199.9	16.9
实施例 10	982.4	0.5%Co**	5.6	10.3
实施例 11	995.3	0.125%Ir	189.6	18.4

*实验条件为 100°C , 1MPa , 2-辛烯流量为 $0.1\text{ml}/\text{min}$, 合成气($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$)空速 1000h^{-1} , TOF 计算时认为所有的金属均是活性位点。**表示反应温度为 230°C 。实施例 10 的活性组分为 Co, 实施例 11 的活性组分为 Ir。

表 2 实施例 1-13 中合成的催化剂比表面积和 cis-4-己烯反应数据

项目	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Rh 担载量	TOF (h^{-1})*	正构醛: 异构醛
实施例 1	1000.3	0.125%	319.6	16.9
实施例 2	1236.9	0.125%	402.0	24.8
实施例 3	993.6	0.125%	368.9	16.6
实施例 4	997.5	0.125%	341.6	21.6
实施例 5	203.7	0.125%	131.2	20.8
实施例 6	1003.7	0.125%	312.9	16.7
实施例 7	800.6	0.125%	236.8	18.9
实施例 8	1496.8	0.125%	316.8	18.9
实施例 9	798.6	0.125%	178.9	16.8
实施例 10	982.4	0.5%Co**	6.8	9.7
实施例 11	995.3	0.125%Ir	168.8	17.3

*实验条件为 100°C , 1MPa , cis-4-己烯流量为 $0.1\text{ml}/\text{min}$, 合成气($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$)空速 1000h^{-1} , TOF 计算时认为所有的金属均是活性位点。**表示反应温度为 230°C 。实施例 10 的活性组分为 Co, 实施例 11 的活性组分为 Ir。

权利要求书

1. 一种内烯烃氢甲酰化制备高正异比醛的方法,其特征在于:在含膦有机混聚物-金属多相催化剂存在下进行反应,所述多相催化剂中以金属 Rh、Co 或 Ir 中的一种、两种、三种作为活性组分,以含膦有机混聚物为载体,含膦有机混聚物由含有烯烷基的多齿有机膦配体和含有烯烷基的单齿有机膦配体共聚而成,催化剂中金属担载量范围为 0.01~10wt%。

2.按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的烯烷基为乙烯基官能团。

3.按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的含有烯烷基的多齿有机膦配体为含有乙烯基的二齿亚磷酸酯有机膦配体,所述的含有烯烷基的单齿有机膦配体为含有乙烯基的三苯基膦配体。

4.按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的有机混聚物载体具有多级孔结构,比表面积为 $100\sim3000\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.1\sim5.0\text{cm}^3/\text{g}$,孔径分布在 $0.2\sim50.0\text{nm}$ 。

5.按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的多相催化剂是将多齿有机膦配体和单齿有机膦配体混合后,采用溶剂热聚合法,经自由基引发剂引发有机膦配体中的烯烷基发生聚合反应,生成具有多级孔结构含膦有机混聚物作为载体,活性组分的前驱体与载体在有机溶剂中搅拌,活性组分与含膦有机混聚物载体中裸露的 P 形成多重配位键,蒸去挥发性溶剂后,得到配位键型的多相催化剂。

6.按照权利要求 5 所述的方法,其特征在于:

a)在 $273\sim473\text{K}$,惰性气体气氛下,在有机溶剂中,加入单齿有机膦配体和多齿有机膦配体、添加或不添加交联剂、再加入自由基引发剂,混合后,将混合物搅拌 0.1~100 小时,优选的搅拌时间范围为 0.1~50 小时;

b)将步骤 a)制得的混合溶液转移至合成高压釜中, $273\sim473\text{K}$,惰性气体气氛下,采用溶剂热聚合法,静置 1~100 小时进行聚合反应,得到一种含膦有机混聚物;

c)将步骤 b)得到的混聚物,在室温条件下真空抽除溶剂,即得到具有多级孔结构的含有裸露 P 的有机混聚物,即所述多相催化剂的载体;

d)在 $273\sim473\text{K}$,惰性气体气氛下,在含有活性组分前驱体的溶剂中,加入步骤 c)得到的有机混聚物载体,搅拌 0.1~100 小时,优选搅拌时间范围 0.1~50 小时,之后,真空抽除有机溶剂,得到多相催化剂。

7.按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤 a)中所述的有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯甲烷中一种或两种以上;所述的交联剂为苯乙烯、乙烯、丙烯、二乙烯基苯、二甲氧基甲烷、二碘甲烷、多聚甲醛或 1,3,5-三乙炔基苯中的一种或两种以上;所述的自由基引发剂为过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈的一种或两种以上;

步骤 d)中所述的溶剂为水、苯、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯甲烷中一种或两种以上,所述的活性组分为 Rh、Co、Ir 中的一种或两种以上,其中 Rh 的前驱体为 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 RhCl_3 ; Co 的前驱体为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 CoCl_2 ; Ir 的前驱体为 $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 IrCl_4 ,催化剂中金属担载量范围为 0.01~10wt%。

8.按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于:步骤 a)中所述的单齿有机膦配体和多齿有机膦配体的摩尔比为 0.01:1~100:1,在交联剂添加的情况下,单齿有机膦配体与交联剂的摩尔比为 0.01:1~10:1,单齿有机膦配体与自由基引发剂的摩尔比为 300:1~10:1,聚合成有机混聚物前,单齿有机膦配体在有机溶剂中的浓度范围为 0.01-1000g/L。

9.按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:内烯烃的氢甲酰化反应,反应温度为

323~573K，反应压力为 0.1~10.0MPa，气体空速为 100~20000h⁻¹，液时空速为 0.01~10.0h⁻¹，反应原料合成气的主要组分为 H₂ 和 CO，(H₂+CO) 体积含量为 20~100%，H₂/CO 体积比为 0.5~5.0，原料内烯烃为 C₄~C₂₀ 的烯烃，双键位于碳链的 2~10 号位置上，内烯烃原料纯度为 20~100%，产品主要为比原料烯烃多一个碳原子的正构醛。

10.按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于：混合气中还含有 N₂、He、CO₂、Ar 中的一种或二种以上；原料内烯烃中还含有 C₄~C₂₀ 的烷烃中的一种或二种以上。

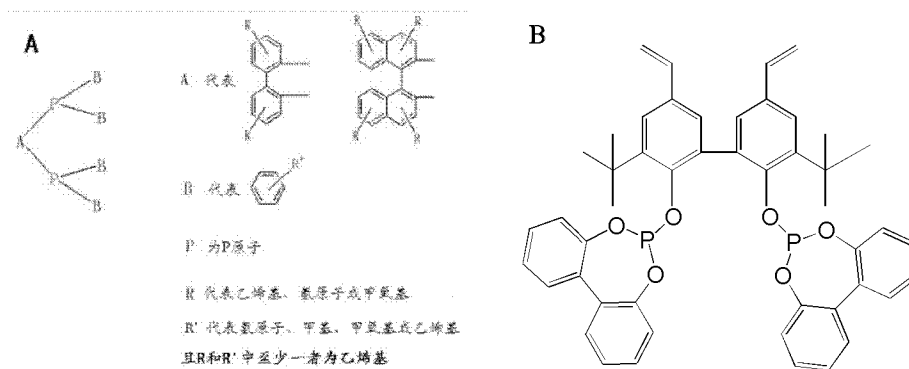


图 1

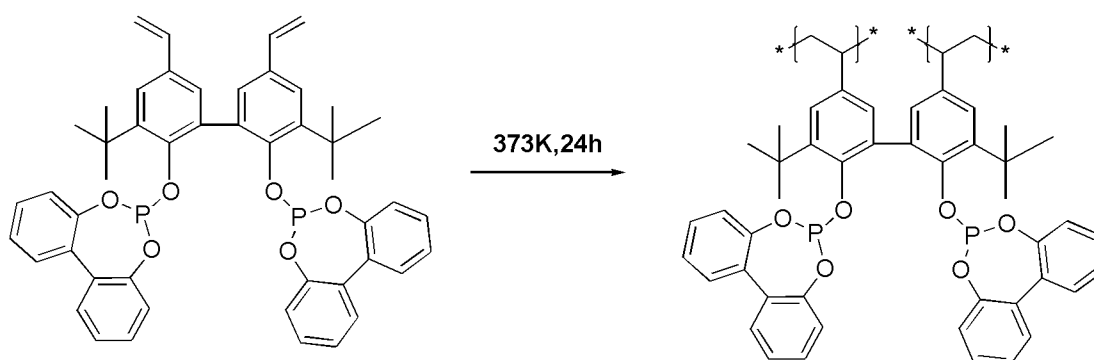
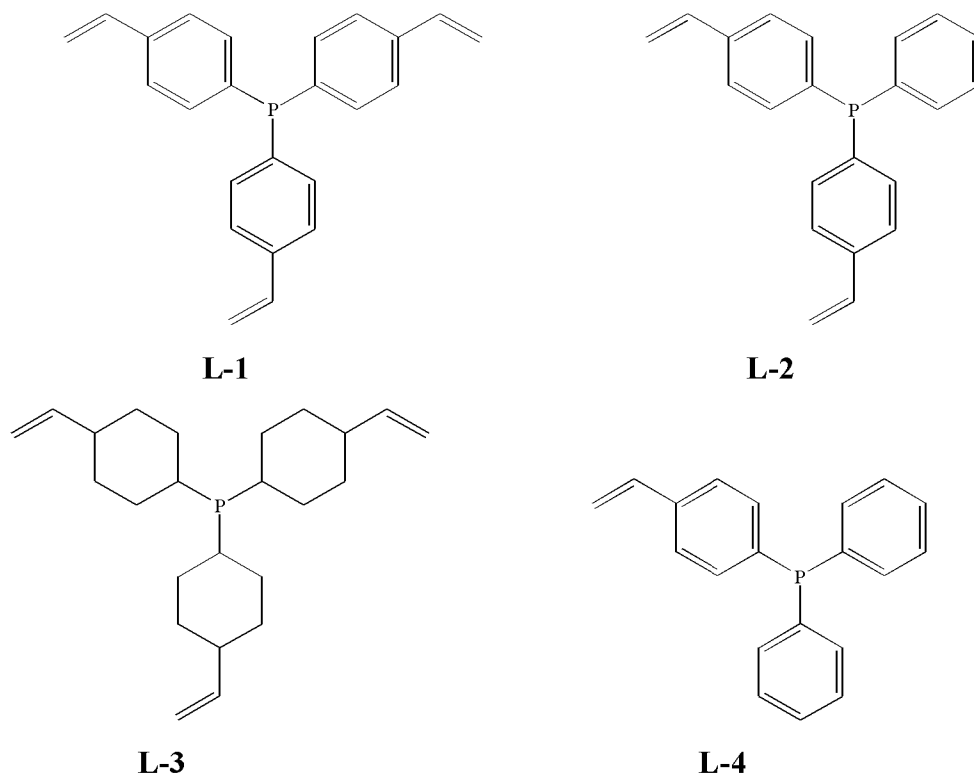
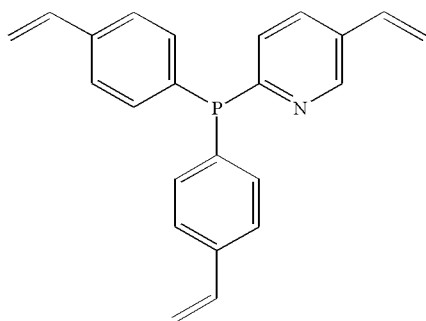
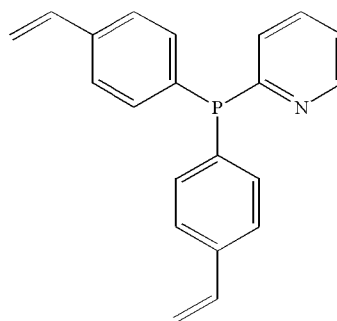
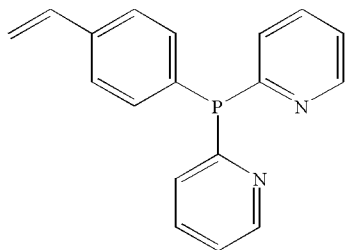
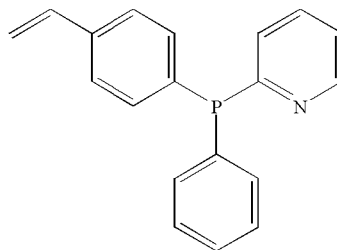
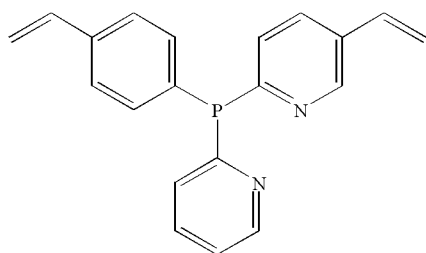
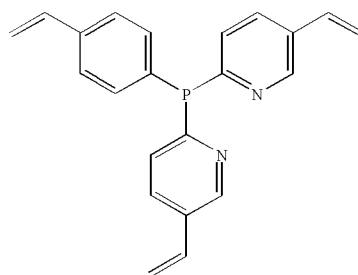
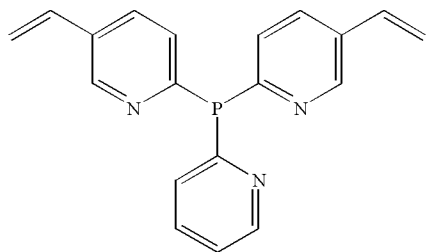
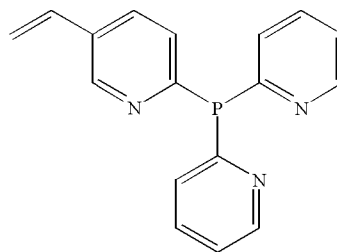
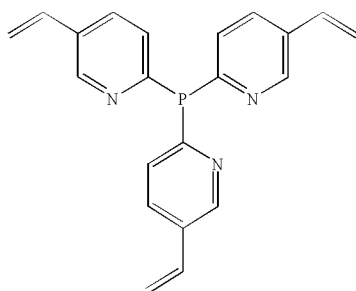
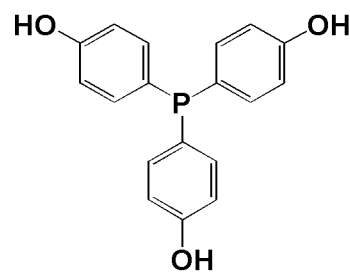


图 2



**L-5****L-6****L-7****L-8****L-9****L-10****L-11****L-12****L-13****L-14**

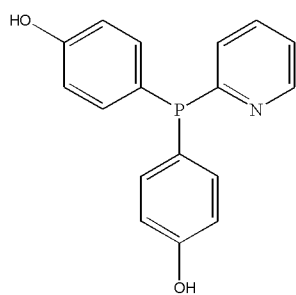
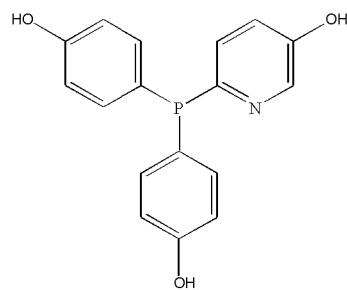
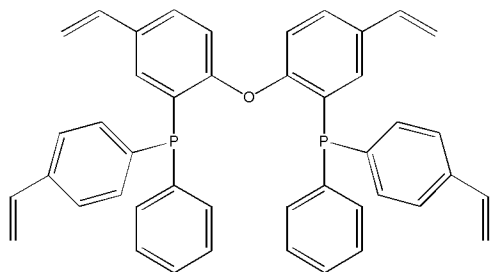
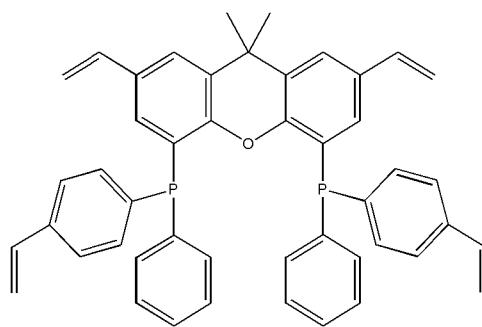
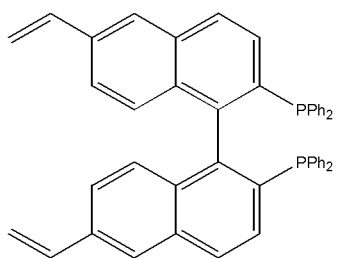
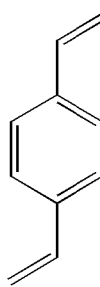
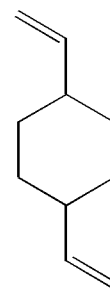
**L-15****L-16****L-18****L-17****L-19****L-20****L-21**

图 3

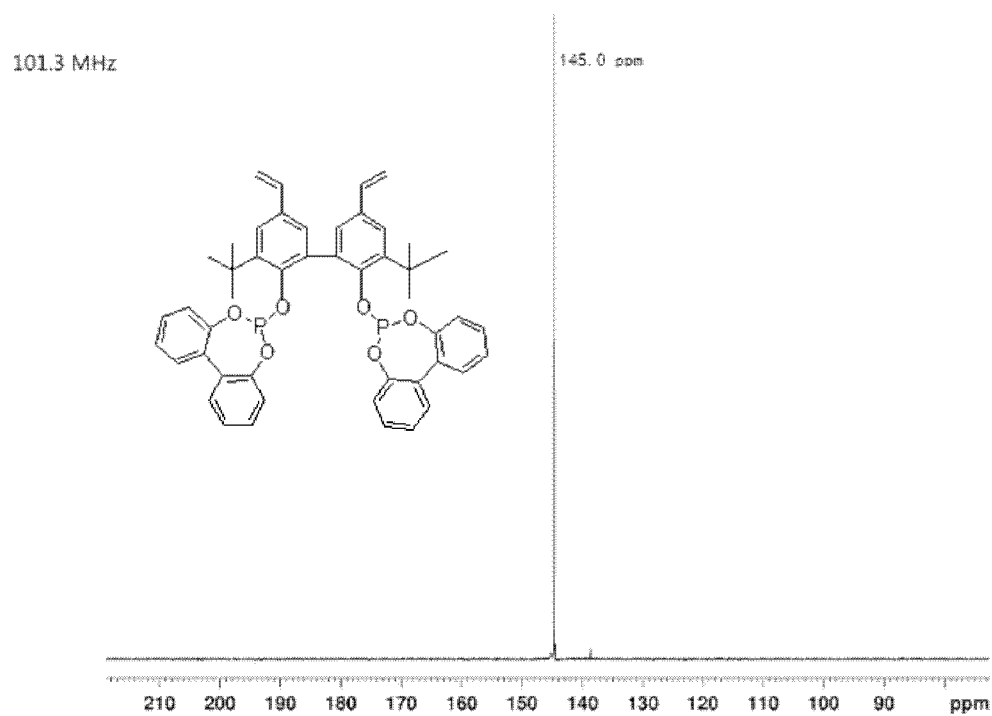


图 6

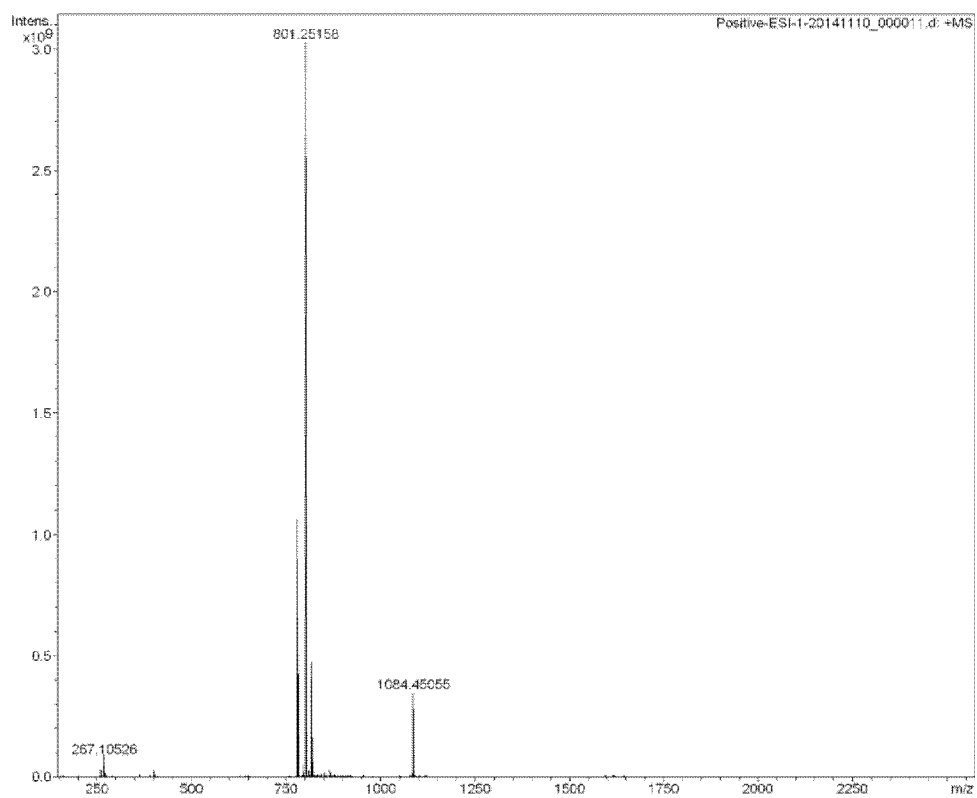


图 7

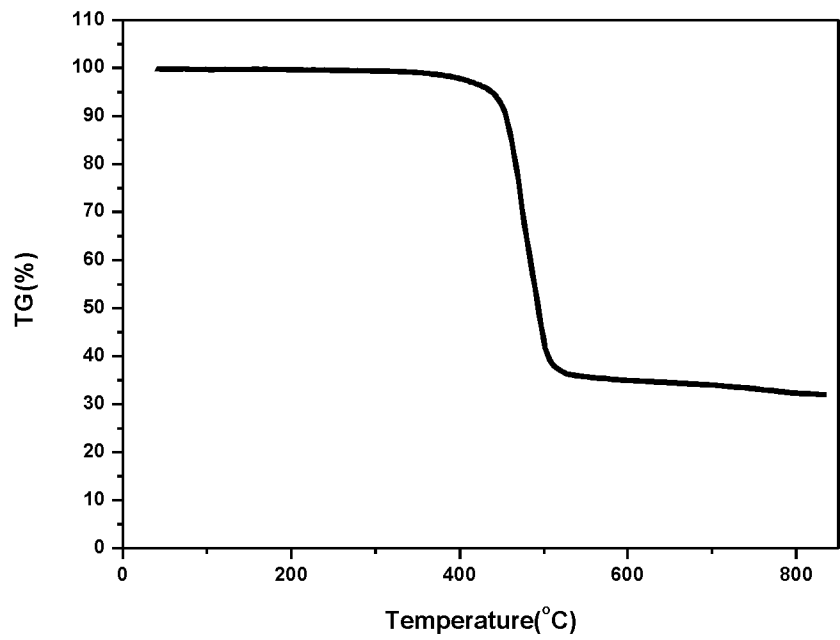


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/095595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 45/49 (2006. 01) i; C07C 47/02 (2006. 01) i; B01J 31/06 (2006. 01) i; B01J 31/24 (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)

C07C 45/-; C07C 47/-; B01J 31/-

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)

EPODOC, WPI, CNABS, CNKI, WEB OF SCIENCE, STN: DING, Yunjie, LI, Cunyao, olefin, hydroformylat+, phosph+, isomeri+,
ligand, heteroge+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BEHR, Arnoet al., Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 206, 01 October 2003 (01.10.2003), pages 179-184	1-10
A	CN 1617764 A (DU PONT) 18 May 2005 (18.05.2005) description, page 29, line 25 to page 33, line 21, embodiments 2B, 3B, 7B, and claims 1-31	1-10
A	SUN, Qiet al."Porous organic ligands (POLs) for synthesizing highly efficient heterogeneous catalysts" Chem. Commun., vol. 50, 14 August 2014 (14.08.2014) pages 11844-11847	1-10
A	US 6143834 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 07 November 2000 (07.11.2000) the whole 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 January 2016	Date of mailing of the international search report 29 February 2016
Name and mailing address of the ISA 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 LI, Shikun Telephone No. (86-10) 61648378

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/095595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6022936 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 08 February 2000 (08.02.2000) the whole document	1-10
A	CN 102281948 A (The University of Kansas) 14 December 2011 (14.12.2011) description, paragraphs [0060]-[0109], claims 1-34	1-10
A	US 4434302 A (STAMICARBON B. V.) 28 February 1984 (28.02.1984) the whole document	1-10
A	JIANG, Miaoet al., Rh catalysts supported on knitting aryl network polymers for the hydroformylation of higher olefins, Chinese Journal of Catalysis, vol. 35, 20 September 2014 (20.09.2014), pages 1456-1464	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/095595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1617764 A	18 May 2005	JP 4373786 B2	25 November 2009
		KR 20040058321 A	03 July 2004
		CA 2468195 A1	05 June 2003
		EP 2277623 A2	26 January 2011
		EP 2277623 A3	08 June 2011
		DE 60237781 D1	04 November 2010
		EP 1448298 B1	22 September 2010
		AU 2002348313 A1	10 June 2003
		EP 1905511 A2	02 April 2008
		AT 482028 T	15 October 2010
		BR 0214629 A	03 November 2004
		EP 1905511 A3	27 January 2010
		US 2004054105 A1	18 March 2004
		JP 2005510547 A	21 April 2005
		JP 2009161760 A	23 July 2009
		AU 2002348313 A8	10 June 2003
		EP 1905511 B1	27 March 2013
		EP 1448298 A2	25 August 2004
		WO 03045552 A2	05 June 2003
		CN 100345635 C	31 October 2007
		US 2003144440 A1	31 July 2003
		wo 03045552 A3	30 October 2003
		JP 5265400 B2	14 August 2013
		PL 370988 A1	13 June 2005
		US 6660876 B2	09 December 2003
		BR 0214629 B1	21 August 2012
		US 6924345 B2	02 August 2005
		MX PA04004938 A	11 August 2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/095595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 6143834 A	07 November 2000	US 6248848 B1	19 June 2001
		DE 69811131 D1	13 March 2003
		JP 3892931 B2	14 March 2007
		EP 0864577 B1	05 February 2003
		JP H10251282 A	22 September 1998
		EP 0864577 A3	25 August 1999
		DE 69811131 T2	24 July 2003
		EP 0864577 A2	16 September 1998
US 6022936 A	08 February 2000	JP H10251283 A	22 September 1998
		EP 0877029 A3	25 August 1999
		DE 69810002 T2	17 April 2003
		EP 0877029 A2	11 November 1998
		JP 3892932 B2	14 March 2007
		DE 69810002 D1	23 January 2003
		EP 0877029 B1	11 December 2002
CN 102281948 A	14 December 2011	CN 102281948 B	25 November 2015
		AU 2009313838 B2	05 February 2015
		JP 2012508649 A	12 April 2012
		MX 2011005103 A	04 August 2011
		US 8921486 B2	30 December 2014
		EP 2349560 A1	03 August 2011
		CA 2743720 A1	20 May 2010
		EP 2349560 A4	09 October 2013
		AU 2009313838 A1	20 May 2010
		US 2011230620 A1	22 September 2011
		JP 5670909 B2	18 February 2015
		KR 20110091764 A	12 August 2011
		WO 2010057099 A1	20 May 2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/095595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 4434302 A	28 February 1984	DE 3162101 D1	08 March 1984
		JP H0237334 B2	23 August 1990
		EP 0040891 B1	01 February 1984
		NL 8003059 A	04 January 1982
		JP S5724644 A	09 February 1982
		EP 0040891 A1	02 December 1981

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/095595

A. 主题的分类

C07C 45/49(2006.01)i; C07C 47/02(2006.01)i; B01J 31/06(2006.01)i; B01J 31/24(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)

C07C 45/-; C07C 47/-; B01J 31/-

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))

EPODOC, WPI, CNABS, CNKI, WEB OF SCIENCE, STN: 丁云杰, 李存耀, 烯, 氢甲酰化, 聚合, 载体, 多相, 膦, 异构, 配体, olefin, hydroformylat+, phosph+, isomeri+, ligand, heteroge+

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	BEHR, Arno等. "Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 第206卷, 2003年 10月 1日 (2003 - 10 - 01), 第179-184页	1-10
A	CN 1617764 A (纳幕尔杜邦公司) 2005年 5月 18日 (2005 - 05 - 18) 说明书第29页第25行至第33页第21行, 实施例2B、3B、7B, 权利要求1-31	1-10
A	SUN, Qi等. "Porous organic ligands (POLs) for synthesizing highly efficient heterogeneous catalysts" Chem. Commun., 第50卷, 2014年 8月 14日 (2014 - 08 - 14), 第11844-11847页	1-10
A	US 6143834 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 2000年 11月 7日 (2000 - 11 - 07) 全文	1-10
A	US 6022936 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 2000年 2月 8日 (2000 - 02 - 08) 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

2016年 1月 29日

国际检索报告邮寄日期

2016年 2月 29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

李士坤

电话号码 (86-10)61648378

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	CN 102281948 A (堪萨斯大学) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0060]-[0109]段、权利要求1-34	1-10
A	US 4434302 A (STAMICARBON B.V.) 1984年 2月 28日 (1984 - 02 - 28) 全文	1-10
A	JIANG, Miao等. "Rh catalysts supported on knitting aryl network polymers for the hydroformylation of higher olefins" Chinese Journal of Catalysis, 第35卷, 2014年 9月 20日 (2014 - 09 - 20), 第1456-1464页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/095595

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	1617764	A	2005年 5月 18日	JP	4373786	B2	2009年 11月 25日
				KR	20040058321	A	2004年 7月 3日
				CA	2468195	A1	2003年 6月 5日
				EP	2277623	A2	2011年 1月 26日
				EP	2277623	A3	2011年 6月 8日
				DE	60237781	D1	2010年 11月 4日
				EP	1448298	B1	2010年 9月 22日
				AU	2002348313	A1	2003年 6月 10日
				EP	1905511	A2	2008年 4月 2日
				AT	482028	T	2010年 10月 15日
				BR	0214629	A	2004年 11月 3日
				EP	1905511	A3	2010年 1月 27日
				US	2004054105	A1	2004年 3月 18日
				JP	2005510547	A	2005年 4月 21日
				JP	2009161760	A	2009年 7月 23日
				AU	2002348313	A8	2003年 6月 10日
				EP	1905511	B1	2013年 3月 27日
				EP	1448298	A2	2004年 8月 25日
				WO	03045552	A2	2003年 6月 5日
				CN	100345635	C	2007年 10月 31日
				US	2003144440	A1	2003年 7月 31日
				WO	03045552	A3	2003年 10月 30日
				JP	5265400	B2	2013年 8月 14日
				PL	370988	A1	2005年 6月 13日
				US	6660876	B2	2003年 12月 9日
				BR	0214629	B1	2012年 8月 21日
				US	6924345	B2	2005年 8月 2日
				MX	PA04004938	A	2004年 8月 11日
US	6143834	A	2000年 11月 7日	US	6248848	B1	2001年 6月 19日
				DE	69811131	D1	2003年 3月 13日
				JP	3892931	B2	2007年 3月 14日
				EP	0864577	B1	2003年 2月 5日
				JP	H10251282	A	1998年 9月 22日
				EP	0864577	A3	1999年 8月 25日
				DE	69811131	T2	2003年 7月 24日
				EP	0864577	A2	1998年 9月 16日
US	6022936	A	2000年 2月 8日	JP	H10251283	A	1998年 9月 22日
				EP	0877029	A3	1999年 8月 25日
				DE	69810002	T2	2003年 4月 17日
				EP	0877029	A2	1998年 11月 11日
				JP	3892932	B2	2007年 3月 14日
				DE	69810002	D1	2003年 1月 23日
				EP	0877029	B1	2002年 12月 11日
CN	102281948	A	2011年 12月 14日	CN	102281948	B	2015年 11月 25日
				AU	2009313838	B2	2015年 2月 5日
				JP	2012508649	A	2012年 4月 12日
				MX	2011005103	A	2011年 8月 4日
				US	8921486	B2	2014年 12月 30日
				EP	2349560	A1	2011年 8月 3日
				CA	2743720	A1	2010年 5月 20日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/095595

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)	
				EP	2349560	A4	2013年 10月 9日		
				AU	2009313838	A1	2010年 5月 20日		
				US	2011230620	A1	2011年 9月 22日		
				JP	5670909	B2	2015年 2月 18日		
				KR	20110091764	A	2011年 8月 12日		
				WO	2010057099	A1	2010年 5月 20日		
US	4434302	A	1984年 2月 28日	DE	3162101	D1	1984年 3月 8日		
				JP	H0237334	B2	1990年 8月 23日		
				EP	0040891	B1	1984年 2月 1日		
				NL	8003059	A	1982年 1月 4日		
				JP	S5724644	A	1982年 2月 9日		
				EP	0040891	A1	1981年 12月 2日		

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)