

(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 12 月 29 日 (29.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/205973 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 5/22 (2006.01) C08G 73/08 (2006.01)
C08L 79/06 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/000448
- (22) 国际申请日: 2015 年 6 月 24 日 (24.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市 100084-82 信箱党小梅, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 谢晓峰 (XIE, Xiaofeng); 中国北京市清华大学核能与新能源技术研究院, Beijing 100084 (CN)。 费哲君 (FEI, Zhejun); 中国北京市清华大学核能与新能源技术研究院, Beijing 100084 (CN)。 王树博 (WANG, Shubo); 中国北京市清华大学核能与新能源技术研究院, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 北京众合诚成知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHCC INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD); 中国北京市西城区车公庄大街甲 4 号物华大厦 A1707, Beijing 100044 (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: PARTIALLY FLUORINATED POLY(FLUORENYL ETHER OXADIAZOLE) AMPHOTERIC ION EXCHANGE MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种偏氟聚芳茱醚噁二唑两性离子交换膜及其制备方法

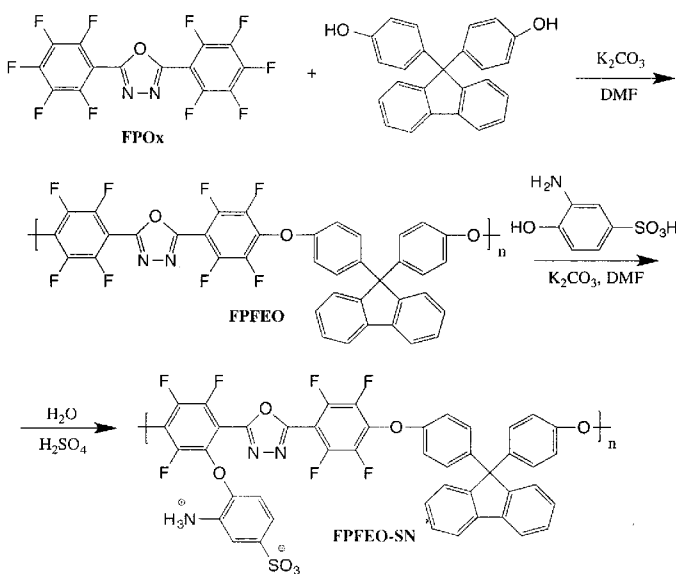


图 1

(57) Abstract: The present invention discloses a partially fluorinated poly(fluorenyl ether oxadiazole) amphoteric ion exchange membrane and a preparation method thereof. The amphoteric ion exchange membrane is obtained by one step: specifically: mixing and reacting a base polymer obtained from a decafluorobenzadiazole and bisphenol fluorine copolymer with a functionalized reagent and forming a membrane to obtain the amphoteric ion exchange membrane. The reaction with the functionalized reagent is primarily realized via nucleophilic aromatic substitution. The amphoteric ion exchange membrane obtained by the present invention has a high ion conductivity; at 40°C the conductivity is 20.7 mS·cm⁻¹, and at 70°C it reaches 58.5 mS·cm⁻¹. Further, the proton exchange membrane has excellent vanadium resistance, with a vanadium ion permeability coefficient of 1.56 × 10⁻⁸ cm²·min⁻¹, two orders of magnitude less than Nafion® 117. The present invention adopts a novel method of preparing an amphoteric ion exchange membrane in a single step, having simple testing steps and easily-obtained raw materials.

(57) 摘要:

[见续页]



本发明公开了一种偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜及其制备方法。所述两性离子交换膜通过一步法制备得到，具体为：将十氟苯噁二唑和双酚茛共聚得到基础聚合物，再与功能化试剂混合反应，成膜，得到所述两性离子交换膜。其中与功能化试剂的反应主要是通过芳香亲核取代实现的。本发明得到的两性离子交换膜具有较高的离子传导率，在 40°C 时，其离子传导率为 $20.7\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，而在 70°C，其传导率达到 $58.5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外，本发明得到的两性离子交换膜拥有优越的阻钒性，其钒离子渗透系数为 $1.56\times 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ，比 Nafion® 117 小两个数量级。本发明采用了一种新颖的一步制备两性离子交换膜的方法，实验步骤简单，原料方便易得。

一种偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜及其制备方法

技术领域

本发明属于燃料电池材料技术领域，具体涉及一种偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜及其制备方法。

背景技术

液流电池作为一种重要的储能装置，受到了越来越多人的关注。离子交换膜是其中非常重要的部件之一，其性质的好坏直接影响电池的性能。目前普遍使用的 Nafion[®]膜虽然性能已经非常优异，但存在钒离子渗透率高以及成本高昂的缺点。因此，研究人员试图找出一种可以替代 Nafion[®]膜的新型离子交换膜。目前，阳离子交换膜和阴离子交换膜是主要的研究对象，而两性离子交换膜的研究较少。阳离子交换膜因其传输的是质子，一般而言，离子传导率较高，但阻钒性往往不好。相反，阴离子交换膜的离子传导率相对较低，但因为 Donnan 效应，其阻钒性较强。

两性离子交换膜设计的初衷便是将阳离子交换膜和阴离子交换膜的优点结合起来。在两性离子交换膜的聚合物结构上，既有酸性官能基团来保证离子的传输，又有碱性官能基团来阻挡较大阳离子如钒离子的通过。目前制备两性离子交换膜采用的主要方法有共聚法和辐射接枝法等。辐射接枝法是将聚合物置于带官能基团的聚合物溶液中进行辐射接枝。通过辐射接枝法制备的以 EFTE 为基底的两性离子交换膜，离子传导率为 $39 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，钒离子渗透系数为 $5.21 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ，比 Nafion[®] 117 膜的系数小两个数量级。以 PVDF 为基膜通过辐射接枝法制备的两性离子交换膜，当接枝度为 25% 时，离子传导率达到 $45 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而钒离子渗透系数大大降低。共聚法则是将带有异性电荷官能基团的单体进行共聚。例如在二氟二苯酮上引入磺酸根，在双酚茛上引入季铵基团，再将两种单体进行共聚制备两性离子交换膜，室温下离子传导率为 $10.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，钒离子渗透系数为 $0.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。综上所述，目前制备两性离子交换膜的方法较为繁琐。辐射接枝法需要辐射源，共聚法则需要事先在单体上引入异性电荷的官能团。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供了一种偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜及其制备方法，具体技术方案如下：

一种偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜，所述偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜是通过单体共聚得到基础聚合物，然后再与功能化试剂进行反应所得到的；

所述偏氟聚芳茛醚噁二唑两性离子交换膜以磺酸基作为强酸性官能团，用以提高离子传

导率；以氨基作为弱碱性官能团，用以阻挡大体积阳离子的通过；所述偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜在 70℃时的离子传导率为 58 mS·cm⁻¹ 以上。

进一步地，所述单体为十氟苯噁二唑和双酚茆；所述功能化试剂为氨基苯酚磺酸及其衍生物。

进一步地，所述氨基苯酚磺酸及其衍生物为 2-氨基苯酚-4-磺酸。

进一步地，所述大体积阳离子为钒离子，所述偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的钒离子渗透系数为 $1.56 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备方法，具体步骤如下：

(1) 基础聚合物的制备：将十氟苯噁二唑和双酚茆混合溶于溶剂中，加入催化剂，然后在冰浴下反应 3-4 小时，至溶液明显变粘稠后停止反应；将反应溶液倾倒入甲醇与水的混合溶液中进行析出，洗涤、干燥，得到基础聚合物；其中所述十氟苯噁二唑、双酚茆和催化剂的摩尔比为十氟苯噁二唑：双酚茆：催化剂=1：1：(1.5~4)；

(2) 偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备：将所述基础聚合物溶于溶剂中，再加入 2-氨基苯酚-4-磺酸和催化剂，在 60℃下反应 3 天；将反应溶液倾倒入乙酸乙酯中进行析出，洗涤、干燥，在 1 mol·L⁻¹ 的硫酸中浸泡 1 天，用去离子水洗涤；将所得反应物溶于溶剂中，倾倒入光滑玻璃板上，并置于 70℃烘箱中让溶剂挥发，12 小时后取出，即得偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜；其中所述 2-氨基苯酚-4-磺酸、基础聚合物中重复单元和催化剂的摩尔比为 2-氨基苯酚-4-磺酸：基础聚合物中重复单元：催化剂=2：1：6。

进一步地，所述催化剂为氟化钾或碳酸钾。

进一步地，所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺。

本发明的有益效果为：本发明制备得到的两性离子质子膜具有较高的离子传导率，在 40℃时，离子传导率为 20.7 mS·cm⁻¹，而在 70℃，传导率达到 58.5 mS·cm⁻¹。所制备的两性膜拥有优越的阻钒性，其钒离子渗透系数为 $1.56 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ，比 Nafion® 117 小两个数量级。本发明采用了一种新颖的一步制备两性离子交换膜的方法，实验步骤简单，原料方便易得。

附图说明

图 1 为偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备流程示意图；

图 2 为本发明所得到的偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的离子传导率曲线图。

具体实施方式

本发明提供了一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜及其制备方法，下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。

实施例 1

在烧瓶中加入 1.2081 g 十氟苯噁二唑 (FPOx) 和 1.5012 g 双酚 A 后加入 30 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 让其均匀溶解。再加入 1.24 g 过量催化剂碳酸钾, 让溶液在冰浴环境下搅拌 3-4 小时, 至溶液明显变粘稠后停止反应。将反应溶液倾倒入甲醇与水的混合溶液中进行析出, 反复洗涤与干燥后, 得到基础聚合物 FPFE0。

在烧瓶中加入 1.5 g FPFE0 和 30 mL DMF 让其充分溶解后加入 1.2 g 2-氨基苯酚-4 磺酸与过量碳酸钾, 让溶液在 60 °C 搅拌反应 3 天。之后将反应溶液倾倒入乙酸乙酯中进行析出, 并反复洗涤与干燥。再将产物在 1 mol·L⁻¹ 的硫酸中浸泡 1 天, 后用去离子水反复洗涤, 得到带官能基团的聚合物 FPFE0-SN。

将 FPFE0-SN 溶于适量的 DMF 中后将溶液倾倒入光滑玻璃板上, 并置于 70 °C 烘箱中让溶剂挥发, 12 小时后取出, 即得两性离子交换膜。其制备流程如图 1 所示。

通过 ¹⁹F 谱图对偏氟聚芳醚噁二唑两性离子交换膜的结构进行了确证。其中十氟苯噁二唑 (FPOx) 的 ¹⁹F 谱出峰位置与文献值相应, 证明了单体的成功制备。而在基础聚合物 FPFE0 的 ¹⁹F 谱中, 对位 F 原子对应的峰消失了, 证明了对位 F 原子已经完全被双酚 A 取代。在终产物 FPFE0-SN 的 ¹⁹F 谱中, Ox 邻位 F 原子所对应的峰面积有所减小, 相较于对位 F 原子的峰面积, 其比值为 0.7: 1, 基本可以理解为每 4 个邻位 F 原子中, 有一个被芳香亲核试剂取代。

通过溶胀性和吸水性的测试, 偏氟聚芳醚噁二唑两性离子交换膜的溶胀率和吸水率均较小, 证明其在使用过程中, 不会产生较大的形变。

通过离子传导性能的测试, 偏氟聚芳醚噁二唑两性离子交换膜的离子传导率随着温度的上升而增大。当温度为 40 °C 时, 其传导率为 20.7 mS·cm⁻¹, 而当温度上升到 70 °C 时, 其传导率达到 58.5 mS·cm⁻¹。

通过机械性能的测试, 偏氟聚芳醚噁二唑两性离子交换膜的拉伸强度和杨氏模量都比 Nafion[®] 117 膜大, 且杨氏模量是 Nafion[®] 117 膜的四倍。良好的机械性能是离子交换膜在电池中长期运行的结构基础。

通过钒离子渗透性的测试, 偏氟聚芳醚噁二唑两性离子交换膜的钒离子渗透系数为 1.56 × 10⁻⁸ cm²·min⁻¹, 比 Nafion[®] 117 小两个数量级。较低的钒离子透过率能够有效遏制正负极电解液的交叉污染, 以提高全钒液流电池的库伦效率。

以上所述, 仅为本发明的具体可操作实施方式, 本发明的保护范围以权利要求书为准。

权 利 要 求 书

1. 一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜，其特征在于，所述偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜是通过单体共聚得到基础聚合物，然后再与功能化试剂进行反应所得到的；

所述偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜以磺酸基作为强酸性官能团，用以提高离子传导率；以氨基作为弱碱性官能团，用以阻挡大体积阳离子的通过；所述偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜在 70℃时的离子传导率为 $58 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜，其特征在于，所述单体为十氟苯噁二唑和双酚茆；所述功能化试剂为氨基苯酚磺酸及其衍生物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜，其特征在于，所述氨基苯酚磺酸及其衍生物为 2-氨基苯酚-4-磺酸。

4. 根据权利要求 1 所述的一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜，其特征在于，所述大体积阳离子为钒离子，所述偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的钒离子渗透系数为 $1.56 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求 1-4 任意一项权利要求所述的一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备方法，其特征在于，具体步骤如下：

(1) 基础聚合物的制备：将十氟苯噁二唑和双酚茆混合溶于溶剂中，加入催化剂，然后在冰浴下反应 3-4 小时，至溶液明显变粘稠后停止反应；将反应溶液倾倒入甲醇与水的混合溶液中进行析出，洗涤、干燥，得到基础聚合物；其中所述十氟苯噁二唑、双酚茆和催化剂的摩尔比为十氟苯噁二唑：双酚茆：催化剂=1：1：(1.5~4)；

(2) 偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备：将所述基础聚合物溶于溶剂中，再加入 2-氨基苯酚-4-磺酸和催化剂，在 60℃下反应 3 天；将反应溶液倾倒入乙酸乙酯中进行析出，洗涤、干燥，在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸中浸泡 1 天，用去离子水洗涤；将所得反应物溶于溶剂中，倾倒入光滑玻璃板上，并置于 70℃烘箱中让溶剂挥发，12 小时后取出，即得偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜；其中所述 2-氨基苯酚-4-磺酸、基础聚合物中重复单元和催化剂的摩尔比为 2-氨基苯酚-4-磺酸：基础聚合物中重复单元：催化剂=2：1：6。

6. 根据权利要求 5 所述的一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备方法，其特征在于，所述催化剂为氟化钾或碳酸钾。

7. 根据权利要求 5 所述的一种偏氟聚芳茆醚噁二唑两性离子交换膜的制备方法，其特征在于，所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺。

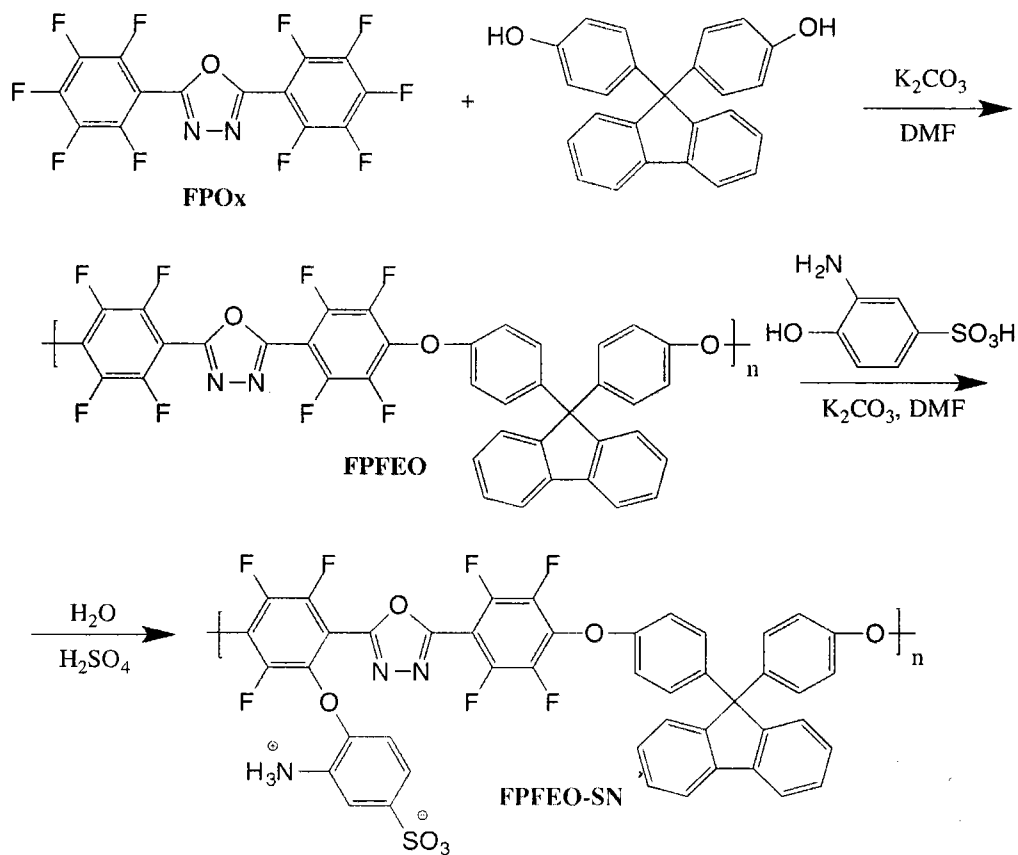


图 1

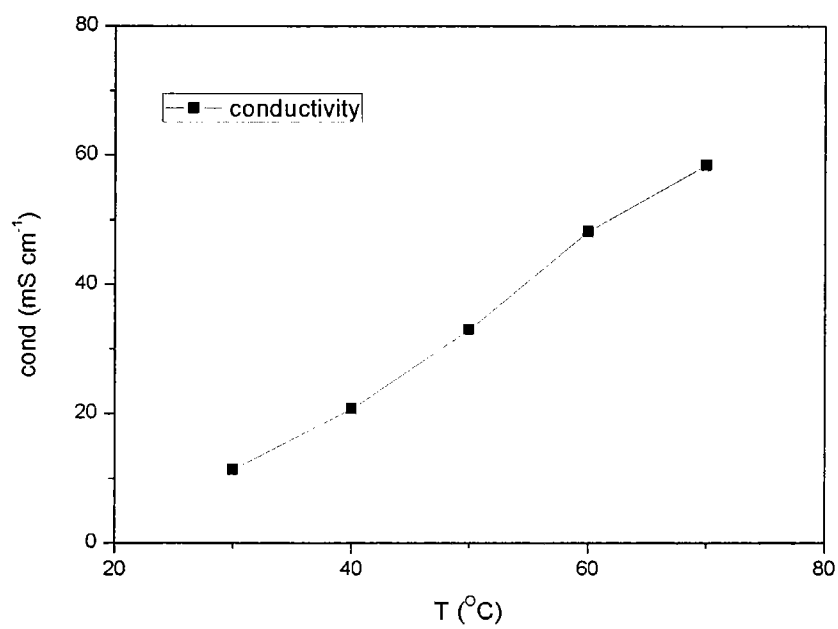


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/000448**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08J 5/22 (2006.01) i; C08L 79/06 (2006.01) i; C08G 73/08 (2006.01) i; H01M 8/02 (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)

H01M 8/-; C08J 5/-; C08L 79/-; C08G 73/-

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)

CPRSABS; DWPI; CNKI: amphiprotic, ten fluorobenzene oxadiazole, vinylidene fluoride fluorene polyarylether oxadiazole, aminophenol sulfonic acid, ion exchange film, fluorenyl oxadiazole, fluorophenyl oxadiazole, benzene oxadiazole, bisphenolfluorene, fluorenylidene diphenol, hydroxyphenyl fluorene, aminophenol acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104250383 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 31 December 2014 (31.12.2014), the whole document	1-7
A	JP 2014500567 A (BASF CHINA CO., LTD. et al.)09 January 2014 (09.01.2014), the whole document	1-7
A	WO 2011151775 A1 (BASF SE et al.), 08 December 2011 (08.12.2011), the whole document	1-7
A	EP 2576670 A1 (BASF SE), 10 April 2013 (10.04.2013), the whole document	1-7
A	CN 103242552 A (PEKING UNIVERSITY), 14 August 2013 (14.08.2013), the whole document	1-7

☐ 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
30 November 2015 (30.11.2015)Date of mailing of the international search report
30 December 2015 (30.12.2015)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) 62019451Authorized officer
CHEN, Xi
Telephone No.: (86-10) **62084459**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/000448

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104250383 A	31 December 2014	None	
JP 2014500567 A	09 January 2014	KR 20130129328 A	28 November 2013
		CN 104080842 A	01 October 2014
WO 2011151775 A1	08 December 2011	EP 2576670 A4	18 December 2013
		EP 2576670 A1	10 April 2013
EP 2576670 A1	10 April 2013	EP 2576670 A4	18 December 2013
		WO 2011151775 A1	08 December 2011
CN 103242552 A	14 August 2013	CN 103242552 B	11 February 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/000448

A. 主题的分类

C08J 5/22(2006.01)i; C08L 79/06(2006.01)i; C08G 73/08(2006.01)i; H01M 8/02(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)

H01M 8/-; C08J 5/-; C08L 79/-; C08G 73/-

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))

CPRSABS; DWPI; CNKI:离子交换膜, 两性, 十氟苯噁二唑, 双酚茚, 偏氟聚芳茚噁二唑, 氨基苯酚磺酸, ion exchange film, fluorophenyl oxadiazole, fluorophenyl oxadiazole, benzene oxadiazole, bisphenolfluorene, fluorenylidene diphenol, hydroxyphenyl fluorene, aminophenol acid

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 104250383 A (清华大学) 2014年 12月 31日 (2014 - 12 - 31) 全文	1-7
A	JP 2014500567 A (BASF CHINA CO LTD等) 2014年 1月 9日 (2014 - 01 - 09) 全文	1-7
A	WO 2011151775 A1 (BASF SE等) 2011年 12月 8日 (2011 - 12 - 08) 全文	1-7
A	EP 2576670 A1 (BASF SE) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 全文	1-7
A	CN 103242552 A (北京大学) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文	1-7

☐ 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

2015年 11月 30日

国际检索报告邮寄日期

2015年 12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

陈曦

电话号码 (86-10)62084459

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/000448

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	104250383	A	2014年 12月 31日	无			
JP	2014500567	A	2014年 1月 9日	KR	20130129328	A	2013年 11月 28日
				CN	104080842	A	2014年 10月 1日
WO	2011151775	A1	2011年 12月 8日	EP	2576670	A4	2013年 12月 18日
				EP	2576670	A1	2013年 4月 10日
EP	2576670	A1	2013年 4月 10日	EP	2576670	A4	2013年 12月 18日
				WO	2011151775	A1	2011年 12月 8日
CN	103242552	A	2013年 8月 14日	CN	103242552	B	2015年 2月 11日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)