(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 1 月 25 日 (25.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/014373 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 3/075 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
C08J 3/07 (2006.01) *A61K 31/716* (2006.01)
C08L 5/02 (2006.01) *A61P 37/04* (2006.01)
A61K 47/36 (2006.01) *A61P 35/00* (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/093011

(22) 国际申请日: 2016 年 8 月 3 日 (03.08.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610566340.X 2016年7月18日 (18.07.2016) CN

(71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。

(72) 发明人: 赵小敏 (ZHAO, Xiaomin); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。蔡志祥 (CAI, Zhixiang); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。张洪斌 (ZHANG, Hongbin); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。

(74) 代理人: 上海旭诚知识产权代理有限公司 (SUNRAY INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 中国上海市浦东新区东方路710号汤臣金融大厦1212室, 郑立, Shanghai 200122 (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,

(54) **Title:** AQUEOUS SOLUTION OR HYDROGEL OF CARBOXYMETHYL-CURDLAN

(54) **发明名称:** 羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶

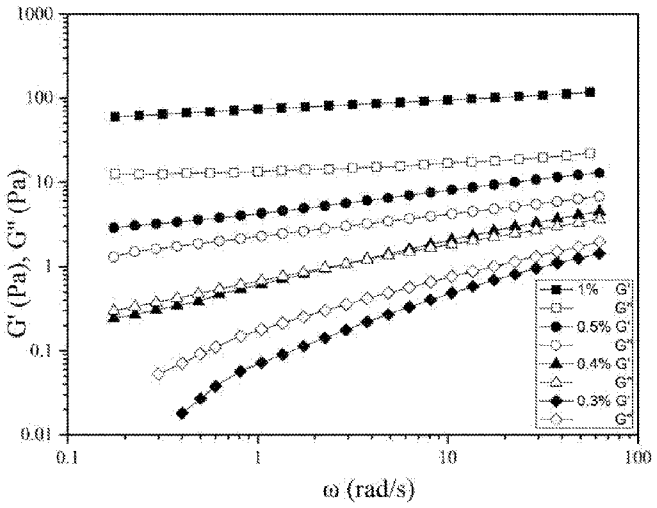


图 1

(57) **Abstract:** Provided are an aqueous solution or hydrogel of carboxymethyl-curdlan with a low concentration and a low substitution degree, and a preparation method and use thereof. The preparation method is simple; a high-viscosity aqueous solution or hydrogel can be formed under normal temperature conditions; and the preparation of the hydrogel does not require the addition of any other organic solvent or chemical crosslinking agent, does not require adjusting the pH value, and also does not require the introduction of other metal ions. When used as a thickener, the aqueous solution or hydrogel has an excellent thickening and gelling effect at a low concentration, is particularly suitable for an aqueous dispersion system, and can provide a desired rheological property, clarity and aesthetic property. The thickener has a high water solubility, a high thickening effect and a high shear thinning property; and has the ability to gelate at low concentrations. The formed solution and hydrogel have a high transparency; and therefore, the obtained hydrogel has broad application prospects in areas such as thickeners, immune cosmetics and drug slow-release carriers.

WO 2018/014373 A1

[见续页]

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))。

(57) 摘要：一种低浓度低取代度羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶及其制备方法和应用。制备方法简单，常温条件下即可形成高粘度的水溶液或水凝胶，且水凝胶的制备无需加入任何其它有机溶剂或化学交联剂，无需调节pH值、也无需引入其它金属离子。其作为增稠剂应用时具有优异的低浓度下的增稠和胶凝效果，特别适用于水性分散体系，能提供期望的流变特性、清澈性以及美观性。该增稠剂具有高水溶性、高增稠作用和高剪切变稀特性，具有低浓度下凝胶化的能力，所形成的溶液和水凝胶具有高透明性，因此所得到的水凝胶在增稠剂、免疫化妆品及药物缓释载体等方面具有广阔的应用前景。

羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶

技术领域

本发明属于高分子材料领域，特别涉及一种低浓度低取代度羧甲基可得然胶水溶液或物理水凝胶及其制备方法和应用。

背景技术

可得然胶（Curdlan，又名可德胶）是由粪产碱杆菌（Alcaliges faecalis）发酵产生的一种全部由 β-1,3 糖苷键连接而成的 D-葡聚糖。天然可得然胶分子量在数万至上百万之间，固体为白色粉末，无毒无味，不溶于水，但可溶于碱溶液和 DMSO 溶剂。可得然胶于 1996 年获美国食品和药物管理局（FDA）认证，可在食品中用作添加剂。我国于 2006 年 5 月批准可得然胶用作食品添加剂（张洪斌，多糖及其改性材料，pp90-116，化学工业出版社，2014）。天然大分子多糖具有亲水性、生物相容性和可生物降解性等优良特性，是比较理想的能形成亲水胶体的高分子。可得然胶具有的凝胶特性，其水悬浮液根据加热温度的高低，既能形成低强度热可逆凝胶，亦能形成高强度热不可逆凝胶（Zhang, H.B.等人, *International Journal Biological Macromolecules*, 2002, 30: 7-16）。

然而可得然胶不溶于水，不能形成水溶液，只能形成不稳定的水悬浮液。这种水悬浮液不具有多糖溶液通常具有的增稠效果，并且通过加热水悬浮液形成的可得然胶水凝胶也不透明。这些问题大大限制了可得然胶的广泛应用。由于可得然胶分子中存在大量羟基，通过化学改性可在重复单元上引入不同的基团，一方面可以改善其溶解性，同时不同取代基的引入还可赋予可得然胶更强的生物活性。如羧甲基化的可得然胶由于具有良好的抗肿瘤活性和较强的免疫提高活性较早就得到关注（Sasaki T.等人, *Cancer Research*, 1978, 38 (2): 379-383；Sasaki T.等人, *European Journal of Cancer*, 1979, 15 (2): 211-215; Saito, H.等人, *Carbohydrate Research*, 1991, 217: 181-190），可被用作免疫化妆品中的免疫添加剂以及药物缓释载体（Na K.等人, *Journal of Controlled Release*, 2000, 69 (2): 225-236； Rafigh S. M.等人, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 87: 603-610; Li L.等人, *Nanotechnology*, 2010, 21 (26): 265601）。

多糖水凝胶按交联方式的不同一般分为化学凝胶和物理凝胶两类。美国专利 US20130196944A1 描述了化学交联 β-D-葡聚糖作为新型组织填充材料的应用，其中使用了 1,4-丁二醇二缩水甘油醚、二甲基亚砜等交联剂；美国专利 US005574023A 描述了 1,3-β-D-葡聚糖的分子内交联方法，其中也使用了包括二胺、二酰肼等化学

交联剂。这些化学凝胶是通过共价键交联的方法形成的，制备过程中使用的化学交联剂或有机溶剂难以完全去除，如果在凝胶中有残留则会造成潜在的细胞毒性。迄今的一些研究表明，化学交联产物的安全性、副作用和应用风险尚有很大的不确定性（Reichenbach S.等人, *Arthritis Care & Research*, 2007, 57 (8): 1410-1418）。

物理水凝胶是通过诸如静电作用的离子交联、氢键作用、结晶或疏水作用所导致的分子交联等方式形成，因此可以克服上述化学凝胶的弊端，避免了毒性化学交联剂和有机溶剂的使用。可得然胶经羧甲基改性后，尽管水溶性明显提高，但如果取代度过高则会丧失原有的在加热条件下形成凝胶的特性（Jin Y.等人, *Carbohydrate Research*, 2006, 341 (1): 90-99）。专利 CN200910054602.4 介绍了一种通过冷冻解冻来形成高取代度（取代度为 0.50～1.0）的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法，一定程度上拓展了其应用范围。但较高的取代度使得可得然胶通常只能通过冷冻解冻法形成水凝胶。

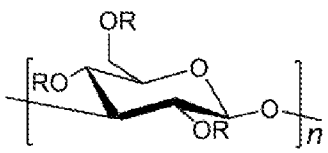
经对现有技术文献及专利的检索发现，目前尚未有对低取代度羧甲基可得然胶的增稠作用和凝胶性质进行探究的公开报道。

发明内容

有鉴于现有技术的上述缺陷，本发明的目的在于提供一种低浓度低取代度羧甲基可得然胶水溶液或物理水凝胶及其制备方法和应用。可得然胶经过较低程度的羧甲基化后，既可提高水溶性，又能保留其凝胶特性，仅通过控制浓度和温度的方法即可制备得到可得然胶物理水凝胶。本发明的制备方法简单，常温条件下即可形成水凝胶，且无需加入任何其它化学试剂，因此所得到的水凝胶在增稠剂、免疫化妆品及药物缓释载体方面更具有广阔的应用前景。

本发明的低浓度低取代度羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法通过调节取代度和浓度配制羧甲基可得然胶水溶液，并通过自然静置形成凝胶。溶液的粘度和凝胶的强度可以通过调节羧甲基可得然胶的浓度和取代度进行调节。与现有技术相比，本发明通过控制取代度和浓度制备羧甲基可得然胶物理水凝胶，方法更为简单方便，且形成凝胶过程中，不引入任何对生物体有毒副作用的有机溶剂或化学交联剂，无需调节 pH 值、也无需引入其他金属离子。

本发明采用的低浓度低取代度羧甲基可得然胶的取代度（DS）范围为 0.01～0.5，其分子式为：



其中，R 为 CH_2COONa 或 H，CH_2COONa 的取代度为 0.01～0.5，聚合度 n 的取值范围为 300～6000。

本发明的低浓度低取代度羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法，包括以下步

骤：

（1）将低取代度羧甲基可得然胶溶于水中，在室温～90 °C 下搅拌使其完全溶解，配成羧甲基可得然胶水溶液，其中所述羧甲基可得然胶的质量百分比浓度为 0.01％～2％；

（2）将步骤（1）中获得的低取代度羧甲基可得然胶水溶液控制在室温，通过自然静置形成低浓度低取代度羧甲基可得然胶物理水凝胶。

所述水优选为超纯水或去离子水，所述室温指一般性的室内温度，例如 5～40 °C，优选为 20～25 °C，无需精确控制。

本发明得到的水凝胶中羧甲基可德胶的含量低，质量百分比仅为 0.01%～2%，余量为水。该增稠剂的特点在于优异的低浓度条件下的增稠和胶凝效果，特别适用于水性分散体系，能提供期望的流变特性、清澈性以及美观性质。因此，作为增稠剂使用具有高水溶性、高增稠作用和高剪切变稀特性，具有低浓度下凝胶化的能力，所形成的水溶液和水凝胶具有高透明性。该新型增稠剂在食品、化妆品、生物医药材料、洗涤剂、清洁剂、采油、涂料等诸多领域有广泛的应用价值。由于羧甲基可得然胶还具有一定的免疫活性和抗肿瘤活性，该增稠剂特别在免疫化妆品、药物缓释载体等方面有着潜在应用价值，其优良的生物活性较其它亲水胶体具有更大的优势。

附图说明

图 1 是本发明一个较佳实施例中，相同取代度条件下不同浓度羧甲基可得然胶水凝胶在 25 °C 下的弹性模量 G’和粘性模量 G”与频率ω的依赖关系图；

图 2 是本发明一个较佳实施例中，相同取代度条件下不同浓度羧甲基可得然胶水凝胶在 25 °C 下的复数粘度η*与频率ω的依赖关系图；

图 3 是本发明一个对比例中，不同浓度不同取代度羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶在 25 °C 下的复数粘度η*与频率ω的依赖关系图。

具体实施方式

下面给出本发明的具体实施例作详细说明。本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

实施例 1：

实施例 1 的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法如下：

（1）准确称取 DS=0.1、n=3000 的羧甲基可得然胶 0.10 g 溶于超纯水中，配制质量浓度为 1%的羧甲基可得然胶水溶液；

（2）将步骤（1）中配制的羧甲基可得然胶水溶液温度控制在室温，通过自然

静置形成羧甲基可得然胶水凝胶。

利用TA AR G2型旋转流变仪测试实施例1得到的羧甲基可得然胶水凝胶的弹性模量G'、粘性模量G"和复数粘度η*随频率ω的变化，结果分别示于图1和图2。从图1可以看到，实施例1的体系G'>G"且几乎不随频率变化；从图2可以看到，其复数粘度随频率线性快速下降，表现出高增稠作用和高剪切变稀特性。

实施例2：

实施例2的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法与实施例1基本相同，区别仅在于步骤（1）中配置的羧甲基可得然胶水溶液的质量浓度为0.5%。

从图1可以看到，实施例2的体系G'>G"且随频率增加略有增大；从图2可以看到，其复数粘度随频率线性下降，表现出高增稠作用和高剪切变稀特性。

实施例3：

实施例3的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法与实施例1基本相同，区别仅在于步骤（1）中配置的羧甲基可得然胶水溶液的质量浓度为0.4%。

从图1可以看到，实施例3的体系低频时G'<G"而高频时G'>G"且均显示频率依赖性；从图2可以看到，其复数粘度随频率线性下降，表现出高增稠作用和剪切变稀特性。

实施例4：

实施例4的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法与实施例1基本相同，区别仅在于步骤（1）中配置的羧甲基可得然胶水溶液的质量浓度为0.3%。

从图1可以看到，在整个测试频率范围内，实施例4的体系G'均小于G"并有较高的频率依赖性；从图2可以看到，其复数粘度随频率线性下降，表现出高增稠作用和剪切变稀特性。

实施例5：

实施例5的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法与实施例1基本相同，区别仅在于步骤（1）中采用的羧甲基可得然胶的取代度DS=0.02。实施例5所得凝胶的强度大于实施例1所得凝胶的强度。

实施例6：

实施例6的羧甲基可得然胶物理水凝胶的制备方法与实施例1基本相同，区别仅在于步骤（1）中采用的羧甲基可得然胶的取代度DS=0.45。实施例6所得凝胶的强度小于实施例1所得凝胶的强度。

对比例1：

（1）分别准确称取 DS=0、n=3000 的未羧甲基化改性的可得然胶 0.001 g、0.01 g、0.10 g 和 0.20 g 溶于超纯水中，配制质量浓度分别为 0.01%、0.1%、1%和 2%的未羧甲基化改性的可得然胶水悬浊液；

（2）将步骤（1）中配制的未羧甲基化改性的可得然胶水悬浮液温度控制在室温，自然静置后既不能形成水溶液，也不能形成水凝胶。

对比例 2：

（1）准确称取 n=3000 而取代度分别为 DS=0.6、0.7、0.8、0.9 的羧甲基可得然胶各 0.20g 分别溶于超纯水中，分别配制成质量浓度为 2%的羧甲基可得然胶水溶液；

（2）将步骤（1）中配制的高取代羧甲基可得然胶水溶液温度控制在室温，自然静置后仍为水溶液，不能形成水凝胶。

对比例 3：

（1）准确称取 n=3000 而取代度分别为 DS=0.1、0.8 的羧甲基可得然胶 0.05g、0.10g 溶于超纯水中，分别配制成质量浓度为 0.5%、1%的羧甲基可得然胶水溶液；

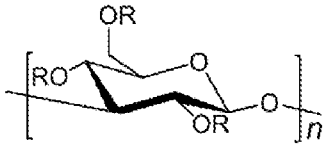
（2）将步骤（1）中配制的羧甲基可得然胶水溶液温度控制在室温，通过自然静置形成羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶。

利用 TA AR G2 型旋转流变仪测试对比例 3 得到的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶的复数粘度η^*随频率ω的变化，结果示于图 3。从图 3 可以看到，在相同浓度下，低取代度羧甲基可得然胶（DS=0.1）的复数粘度η^*均远大于高取代度羧甲基可得然胶（DS=0.8）的复数粘度η^*。以频率ω=1 rad/s 为例，浓度为 0.5%时，低取代度羧甲基可得然胶的η^*值约为高取代度羧甲基可得然胶η^*值的 70 倍；而浓度为 1%时，低取代度羧甲基可得然胶的η^*值约为高取代度羧甲基可得然胶η^*值的 500 倍，可见低取代度羧甲基可得然胶表现出了极其显著的增稠作用。

以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解，本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思做出诸多修改和变化。因此，凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的试验可以得到的技术方案，皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

权 利 要 求 书

1、一种羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶，其特征在于，所述羧甲基可得然胶的分子式为：



其中，R 为 CH_2COONa 或 H，CH_2COONa 的取代度为 0.01～0.5，n 为 300～6000，所述水溶液可形成所述水凝胶。

2、如权利要求 1 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶，其特征在于，所述水溶液中所述羧甲基可得然胶的质量百分比浓度为 0.01％～2％。

3、如权利要求 2 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶，其特征在于，所述水溶液的制备方法包括以下步骤：

（1）将所述羧甲基可得然胶溶于水中，在室温～90 ℃ 下搅拌使其完全溶解，形成所述水溶液。

4、如权利要求 2 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶，其特征在于，所述水凝胶的制备方法包括以下步骤：

（1）将所述羧甲基可得然胶溶于水中，在室温～90 ℃ 下搅拌使其完全溶解，形成所述水溶液；

（2）将步骤（1）中获得的所述水溶液控制在室温，通过自然静置形成所述水凝胶。

5、如权利要求 3 或 4 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶，其特征在于，所述水为超纯水或去离子水。

6、如权利要求 3 或 4 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶，其特征在于，所述室温为 5～40 ℃。

7、如权利要求 1-4 中任一项所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶作为增稠剂的应用。

8、如权利要求 7 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶作为增稠剂的应用，其特征在于，所述增稠剂添加在食品、化妆品、生物医药材料、洗涤剂、清洁剂、采油、涂料中。

9、如权利要求 8 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶作为增稠剂的应用，其特征在于，所述化妆品为免疫化妆品。

10、如权利要求 8 所述的羧甲基可得然胶水溶液或水凝胶作为增稠剂的应用，其特征在于，所述生物医药材料为药物缓释载体。

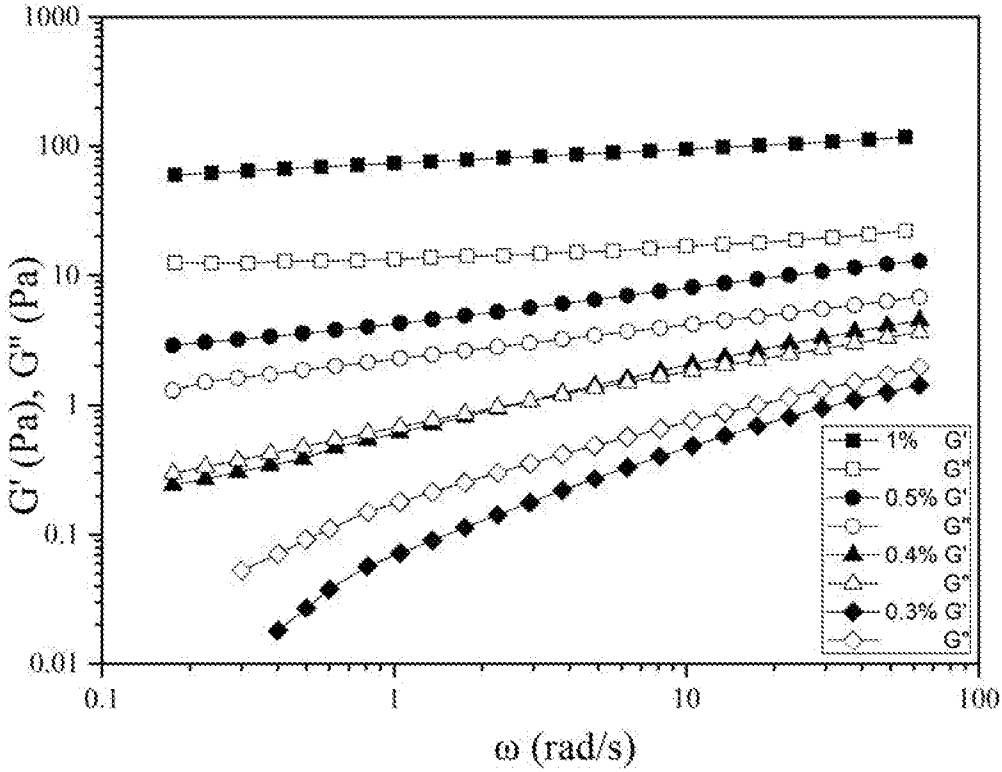


图 1

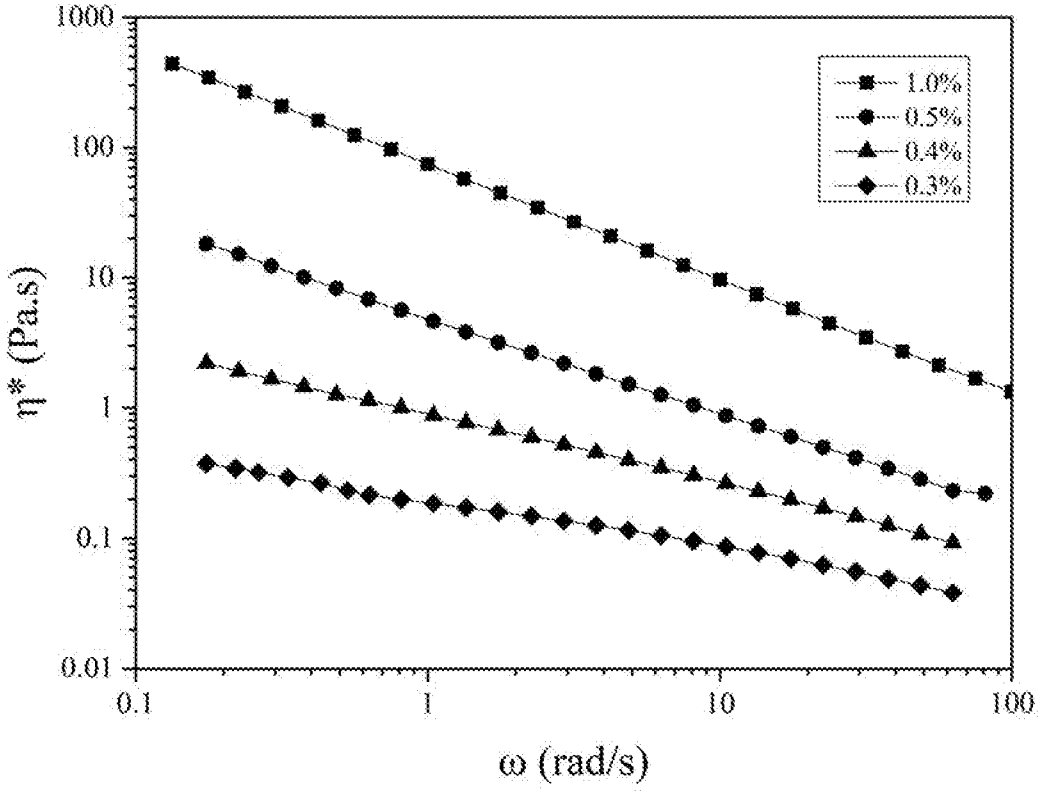


图 2

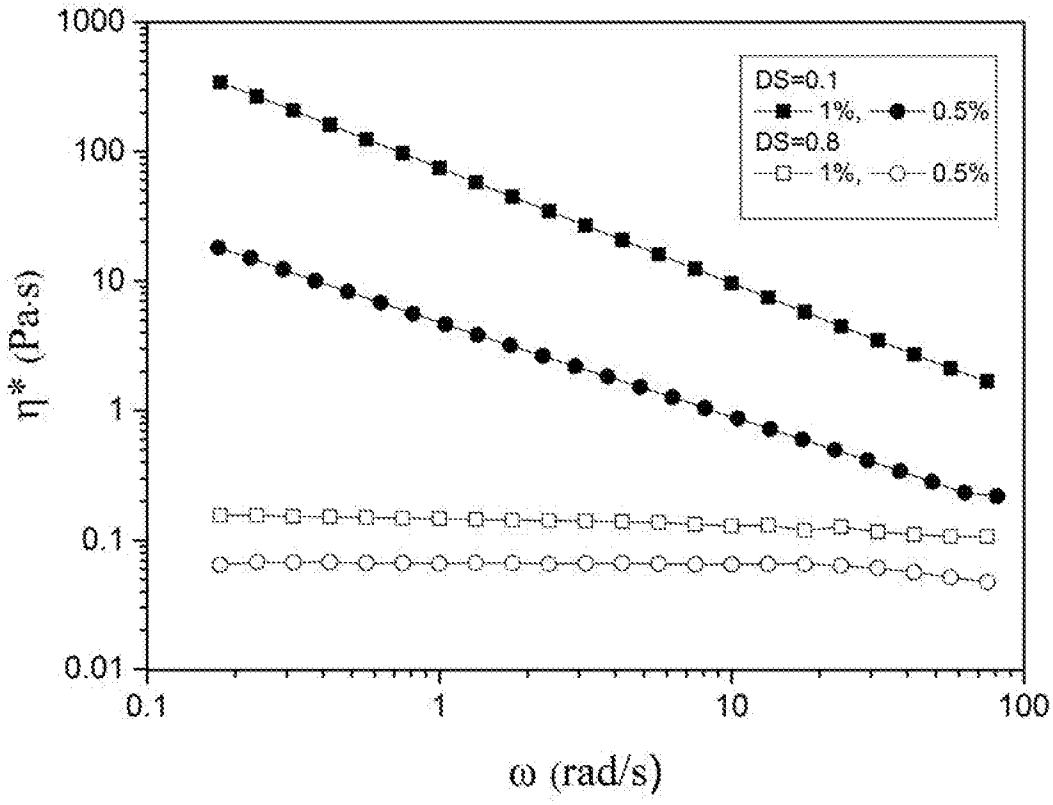


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/093011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/075 (2006.01) i; C08J 3/07 (2006.01) i; C08L 5/02 (2006.01) i; A61K 47/36 (2006.01) i; A61K 8/73 (2006.01) i; A61Q 19/00 (2006.01) i; A61K 31/716 (2006.01) i; A61P 37/04 (2006.01) i; A61P 35/00 (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)

C08J 3/-; C08L 5/-; A61K 47/-; A61K 8/-; A61Q 19/-; A61K 31/-; A61P 37/-; A61P 35/-

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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: curdlan, carboxymethyl+, gel?, dissolv+, solution, thicken+, glucose, glucan, glucosan, crosslink +, degree of substitution, DS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101602814 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 16 December 2009 (16.12.2009) description, page 3, lines 1-19	1-10
A	CN 101785502 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 28 July 2010 (28.07.2010) description, paragraphs [0007]-[0050]	1-10
A	CN 102198511 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 28 September 2011 (28.09.2011) description, paragraphs [0006]-[0039]	1-10
A	CN 104039871 A (GU FRANK et al.) 10 September 2014 (10.09.2014) description, paragraphs [0001]-[0163]	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
30 March 2017	27 April 2017
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 WANG, Fuqiang Telephone No. (86-10) 61648396

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/093011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yang Jin et al. "Comparison of curdlan and its carboxymethylated derivative by means of Rheology, DSC, and AFM" Carbohydrate Research, no. 341, 28 November 2005 (28.11.2005), ISSN: 0008-6215, and page 91, left column, line 6 to page 98, right column, line 15	1-10
A	CN 102702537 A (JI, Wuke et al.) 03 October 2012 (03.10.2012) description, paragraphs [0005]-[0009]	1-10
A	JP 3167102 A (HARIMA CHEMICALS INC.) 19 July 1991 (19.07.1991) description, page 7, left column, line 1 to page 9, right column, line 15	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/093011

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101602814 A	16 December 2009	CN 101602814 B	18 May 2011
CN 101785502 A	28 July 2010	CN 101785502 B	27 March 2013
CN 102198511 A	28 September 2011	CN 102198511 B	27 February 2013
CN 104039871 A	10 September 2014	IN 201310813 P1	26 December 2014
		CA 2837753 A1	06 December 2012
		EP 2714777 A1	09 April 2014
		US 2014113821 A1	24 April 2014
		WO 2012162840 A1	06 December 2012
CN 102702537 A	03 October 2012	None	
JP 3167102 A	19 July 1991	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/093011

A. 主题的分类

C08J 3/075(2006.01)i; C08J 3/07(2006.01)i; C08L 5/02(2006.01)i; A61K 47/36(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 31/716(2006.01)i; A61P 37/04(2006.01)i; A61P 35/00(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)

C08J3/-; C08L5/-; A61K47/-; A61K8/-; A61Q19/-; A61K31/-; A61P37/-; A61P35/-

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）)

CNPAT,WPI,EPODOC,CNKI:可德胶，可得然胶，可德兰，羧甲基，凝胶，溶解，溶液，增稠，葡萄糖，葡聚糖，交联，取代度，curdlan, carboxymethyl+, gel?, dissolv+, solution, thicken+, glucose, glucan, glucosan, crosslink+, degree of substitution, DS

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
X	CN 101602814 A (上海交通大学) 2009年 12月 16日 (2009-12-16) 说明书第3页第1-19行	1-10
A	CN 101785502 A (上海交通大学) 2010年 7月 28日 (2010-07-28) 说明书第0007-0050段	1-10
A	CN 102198511 A (上海交通大学) 2011年 9月 28日 (2011-09-28) 说明书第0006-0039段	1-10
A	CN 104039871 A (弗兰克古等) 2014年 9月 10日 (2014-09-10) 说明书第0001-0163段	1-10
A	Yang Jin等. "Comparison of curdlan and its carboxymethylated derivative by means of Rheology, DSC, and AFM" Carbohydrate Research, 第341期, 2005年 11月 28日 (2005-11-28), ISSN: 0008-6215, 第91页左栏第6行-第98页右栏第15行	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	国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 30日	2017年 4月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	王富强
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-61648396

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/093011

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 102702537 A（吉武科等）2012年 10月 3日（2012 - 10 - 03） 说明书第0005-0009段	1-10
A	JP 平3167102 A（HARIMA CHEMICALS INC.）1991年 7月 19日（1991 - 07 - 19） 说明书第7页左栏第1行-第9页右栏第15行	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/093011

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	101602814	A	2009年 12月 16日	CN	101602814	B	2011年 5月 18日
CN	101785502	A	2010年 7月 28日	CN	101785502	B	2013年 3月 27日
CN	102198511	A	2011年 9月 28日	CN	102198511	B	2013年 2月 27日
CN	104039871	A	2014年 9月 10日	IN	201310813	P1	2014年 12月 26日
				CA	2837753	A1	2012年 12月 6日
				EP	2714777	A1	2014年 4月 9日
				US	2014113821	A1	2014年 4月 24日
				WO	2012162840	A1	2012年 12月 6日
CN	102702537	A	2012年 10月 3日		无		
JP	平3167102	A	1991年 7月 19日		无		