

(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
2020 年 1 月 2 日 (02.01.2020)



(10) 国际公布号

WO 2020/000510 A1

(51) 国际专利分类号:
C12P 19/22 (2006.01) C12P 19/14 (2006.01)
C12P 19/20 (2006.01) C08B 31/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/095255

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 11 日 (11.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810670327.8 2018年6月26日 (26.06.2018) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800
号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 金征宇(JIN, Zhengyu); 中国江苏省无锡市
滨湖区蠡湖大道1800号食品学院, Jiangsu 214122
(CN)。 徐恩波(XU, Enbo); 中国江苏省无锡市
滨湖区蠡湖大道1800号食品学院, Jiangsu 214122
(CN)。 吴正宗(WU, Zhengzong); 中国江苏省无
锡市滨湖区蠡湖大道1800号食品学院, Jiangsu
214122 (CN)。 焦爱权(JIAO, Aiquan); 中国江
苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号食品学院,
Jiangsu 214122 (CN)。 周星(ZHOU, Xing); 中国
江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号食品学
院, Jiangsu 214122 (CN)。 田耀旗(TIAN, Yaoqi);
中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号食
品学院, Jiangsu 214122 (CN)。 王金鹏(WANG,
Jinpeng); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800
号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。 柏玉香(BAI,
Yuxiang); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道

1800号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。 赵建伟
(ZHAO, Jianwei); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖
大道1800号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。 谢
正军(XIE, Zhengjun); 中国江苏省无锡市滨湖区
蠡湖大道1800号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。
徐学明(XU, Xueming); 中国江苏省无锡市滨湖区
蠡湖大道1800号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。
杨哪(YANG, Na); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖
大道1800号食品学院, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 无 锡 华 源 专 利 商 标 事
务 所 (普 通 合 伙) (WUXI HUAYUAN
PATENT AND TRADEMARK AGENCY (GENERAL
PARTNERSHIP)); 中国江苏省无锡市梁溪
区清扬路228号地铁大厦1108室聂启
新, Jiangsu 214023 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: CARBON SKELETON ENHANCED POROUS STARCH AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种碳骨架强化型多孔淀粉及其制备方法

(57) Abstract: A carbon skeleton enhanced porous starch and a preparation method therefor. The preparation method for the porous starch comprises: bonding the starch to transition metal ions, then processing the starch to which the transition metal ions are adhered and amylase by means of an extrusion device, and finally forming a starch-based porous material of a high-strength recombined structure, namely the carbon skeleton enhanced porous starch. The enzyme dosage of a biological method is reduced, the action time of the biological method is shortened, the current situation that a physical method can only serve as pretreatment is also changed, and the carbon skeleton enhanced porous starch and the preparation method therefor have wide application prospects in the fields of medicine controlled release, water pollution purification, embedded and alternative targets and other fields of medical treatment, chemical engineering, and environment and materials.

(57) 摘要: 一种碳骨架强化型多孔淀粉及其制备方法, 该多孔淀粉的制备方法为: 将淀粉与过渡金属离子结合, 之后将附有过渡金属离子的淀粉与淀粉酶经过挤压设备处理, 最后形成高强度重组结构的淀粉基多孔材料, 即所述碳骨架强化型多孔淀粉。其降低了生物法的酶用量与作用时间, 也改变了物理法仅能作为预处理的现状, 在药物控释、水污染净化、包埋与替代目标物以及其他医疗、化工、环境与材料领域具有广泛应用前景。

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)。

根据细则4.17的声明：

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

发明名称：一种碳骨架强化型多孔淀粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及淀粉基多孔材料，尤其是涉及一种采用过渡金属离子强化碳骨架，制得的多孔淀粉。

背景技术

[0002] 多孔淀粉是一种新型变性淀粉，即通过生物、化学或物理方法改变原淀粉的颗粒结构从而形成多孔。多孔淀粉的相比原淀粉具有更大的孔隙率、比表面积；较低的堆积密度；更好的吸附能力等，已广泛地应用于农业、医疗、环保、食品、造纸、印刷、洗涤剂、化妆品等诸多领域。

[0003] 目前，最常用的是生物法，即利用淀粉酶水解淀粉部分表面产生小孔。但由于生淀粉在低于糊化温度时对酶的敏感性较低，而高温淀粉糊化则破坏了孔洞的支撑结构（即骨架结构），故生物法基本是在低温下制得，往往需要加大酶量或延长反应时间以提高产率。此外，该法制得的多孔淀粉其整体结构遭到一定程度的破坏，各理化性能与抗溶解、机械等作用较差，功能单一具有局限性，在应用时往往还需大幅改性（如化学交联、表面官能团改性等），耗时耗力。

发明概述

技术问题

[0004] 生物法制备多孔淀粉外，是化学法，如酸水解、溶剂交换、乳液交联等，但该方法除制备流程复杂外，还引入大量化学试剂，在生产成本与可持续发展方面均存在一定的问题。此外，淀粉经化学试剂处理后，结构比生物法制得的多孔淀粉更脆弱，故应用受限。

[0005] 物理法运用最少，虽然挤压、超声波、醇变性、喷雾、机械撞击等诸多方法被尝试，但基本均难以形成有效的多孔（大多为表面凹陷且均匀性差），一般仅作为辅助生物法制备的前处理步骤。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 针对现有技术存在的上述问题，本发明申请人提供了一种碳骨架强化型多孔淀粉及其制备方法。本发明利用过渡金属离子强化淀粉结构、非过渡金属离子辅助酶效稳定发挥，使得物理挤压协同酶作用成为一种有效的制备多孔淀粉的手段，一方面降低了生物法的酶用量与作用时间、提高其产品机械强度；另一方面改变了物理法仅能作为预处理的现状，合并与简化了原有工艺。

[0007] 本发明的技术方案如下：

[0008] 一种碳骨架强化型多孔淀粉，所述多孔淀粉的制备方法为：将淀粉与过渡金属离子结合，之后将附有过渡金属离子的淀粉与淀粉酶经过挤压设备处理，最后形成高强度重组结构的淀粉基多孔材料，即所述碳骨架强化型多孔淀粉。

[0009] 所述多孔淀粉的制备方法包括如下具体步骤：

[0010] （1）将淀粉与过渡金属水溶液混合，在20-40℃条件下，搅拌、浸泡1-12h，之后倾倒筛出淀粉并清洗1-3次，置于烘箱中，30-50℃下烘干，得到过渡金属离子强化淀粉；

[0011] （2）将淀粉酶与非过渡金属离子水溶液混合，在20-40℃条件下搅拌、混合1-4h，得到非过渡金属离子—淀粉酶复合液；

[0012] （3）将步骤（1）制得的过渡金属离子强化淀粉与步骤（2）制得的非过渡金属离子—淀粉酶复合液混合预调湿，得到预混料，之后将预混料喂入挤压系统，出料，制得所述碳骨架强化型多孔淀粉。

[0013] 步骤（1）中所述淀粉为玉米淀粉、大米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉中的一种或多种；所述过渡金属为锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅、钡中的一种或多种，添加形式为可溶性金属盐。

[0014] 步骤（1）中所述过渡金属水溶液的离子浓度为0.1-5mol/L；所述淀粉与过渡金属水溶液的质量体积比为50-250:1 g/L。

[0015] 步骤（2）中所述淀粉酶为中温 α -淀粉酶、耐高温 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、糖化酶中的一种或多种；所述非过渡金属离子为钠、钾、镁、钙中的一种或多种。

[0016] 步骤（2）中所述非过渡金属离子水溶液的离子浓度为0.001-0.01mol/L；所述淀粉酶与非过渡金属离子水溶液的质量体积比为0.2-2:1 g/L。

[0017] 步骤（3）中所述过渡金属离子强化淀粉与非过渡金属离子—淀粉酶复合液的

质量体积比为800-2500:1 g/L。

[0018] 步骤(3)中所述预混料的含水量为28.5-55.5wt%；所述预混料的酶活大于12U/g，所述酶活定义为每克淀粉加入的酶后，使体系酶活大于12U。

[0019] 步骤(3)中所述挤压系统的系统参数为：物料温度35-105℃，压强<5MPa，机械能<300kJ/kg；捏合或反向元件区的数量小于或等于两组，从进料口到出料口的温度设置范围为30-100℃，螺杆转速设置为50-250rpm，出口处装配或不装配模头。

发明的有益效果

有益效果

[0020] 本发明的过渡金属离子在水溶液中被吸收到淀粉表面或内部，发生共价结合，从而改变淀粉的理化、热学性质与抗酶解能力。由于这些过渡态金属离子与淀粉不同部位的结合具有选择性，故淀粉未结合区域相对地弱化，在剧烈的挤压过程中，淀粉相对弱化部位可被淀粉酶快速降解形成多孔空间，而淀粉的强化部位则可保持一定的混合、重组结构，作为骨架支撑多孔空间，最终形成“多孔状基质”。

[0021] 本发明考虑到某些过渡金属离子对淀粉酶的结合抑制作用，可预先将酶活促进离子引入淀粉酶的活性中心，再一同进入挤压过程。对于酶而言，挤压机筒是“高底物”环境，这些金属盐会在挤压过程中释放阳离子并保护淀粉酶，从而使淀粉酶在周围包裹的喂料里从中心向四周辐射水解淀粉底物（避开强化的淀粉部分），逐步形成多孔结构。

[0022] 本发明利用过渡金属离子强化淀粉结构、非过渡金属离子辅助酶效稳定发挥，使得物理挤压协同酶作用成为一种有效的制备多孔淀粉的手段。基于不同原料、金属离子、酶制剂与操作条件的选择，该多孔淀粉的孔径范围分布广（1-30μm）、重组结构强度高、吸水/吸油能力强、生物可降解性好；将挤压机作为反应容器，具有连续化、无溶剂、产品功能与形状多样化等优点。

[0023] 与现有技术相比，本发明将物理法预处理与生物法相结合，其生产步骤简单，所得多孔淀粉的平均孔径范围与整体尺寸可控、结构强度高、吸水与吸油性良好、生物可降解性好，且该法以挤压机作为反应容器，具有连续化、无溶剂、

可持续等生产优势。

发明实施例

本发明的实施方式

[0024] 下面结合实施例，对本发明进行具体描述。

[0025] 实施例1

[0026] 一种碳骨架强化型多孔淀粉，制备方法包括如下步骤：

[0027] (1) 将500g玉米淀粉与2L 5mol/L的硫酸锆 ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) 水溶液混合，在40°C下搅拌、浸泡12h，之后倾倒筛出玉米淀粉并清洗3次，置于烘箱中50°C下烘干，得到锆离子强化淀粉；

[0028] (2) 将2g中温 α -淀粉酶与1L 0.01mol/L的氯化钙 (CaCl_2) 水溶液混合，40°C条件下搅拌、混合4h，得到钙-淀粉酶复合液；

[0029] (3) 取450g锆离子强化淀粉（制备损失率小于3%，淀粉湿基含量93.7%）与0.56L钙-淀粉酶复合液混合，预调湿达到含水量为55%，制得含酶预混料，之后将调湿后的含酶预混料，以2kg/h的喂料速度添加进入双螺杆挤压机中，挤出物经冷却、干燥后，可保持整体形状，也可通过切割（或粉碎）、过筛后制得不同颗粒尺寸大小的淀粉基多孔材料。所述挤压机的挤压槽内配置一处捏合元件以及邻近的一处反向元件，螺杆转速设置为250rpm，进料口温度为30°C，中间温度为45°C，出料口温度为60°C，出口处装配孔径2mm的模头，挤压过程中，压力为2.7MPa，机械能为145kJ/kg。

[0030] 本实施例制得的多孔淀粉，其孔径大小分布范围在1-10 μm ，具有良好的吸水性、结构强度和生物可降解性，其吸水率可达到446%，强度为27.6MPa。

[0031] 实施例2

[0032] 一种碳骨架强化型多孔淀粉，制备方法包括如下步骤：

[0033] (1) 将500g木薯淀粉与10L 0.1mol/L的硫酸锰 (MnSO_4) 水溶液混合，在室温下搅拌、浸泡1h，之后倾倒筛出木薯淀粉并清洗1次，置于烘箱中30°C下烘干，得到锰离子强化淀粉；

[0034] (2) 将0.04g耐高温 α -淀粉酶与0.2L 0.001mol/L的氯化钾 (KCl) 水溶液混合，30°C条件下搅拌、混合4h，得到钾-淀

粉酶复合液；

[0035] (3) 取450g锰离子强化淀粉（制备损失率小于3%，淀粉湿基含量95.2%）与0.18L的钾-淀粉酶复合液混合，预调湿达到含水量为29%，制得含酶预混料，之后将调湿后的含酶预混料，以2kg/h的喂料速度添加进入双螺杆挤压机中，挤出物经冷却、干燥后，可保持整体形状，也可通过切割（或粉碎）、过筛后制得不同颗粒尺寸大小的淀粉基多孔材料。

[0036] 所述挤压机的挤压槽内配置一处捏合元件而无反向元件，螺杆转速设置为50rpm，进料口温度为50°C，中间温度为60-80°C，出料口温度为95°C，出口处装配孔径2mm的模头；挤压过程中，物料温度为56-103°C，压力为4.8MPa，机械能为275kJ/kg。

[0037] 本实施例制得的多孔淀粉，其孔径大小分布范围在5-20 μ m，具有良好的吸水性、结构强度和生物可降解性，其吸水率可达到238%，强度为19.2 MPa。

[0038] 实施例3

[0039] 一种碳骨架强化型多孔淀粉，制备方法包括如下步骤：

[0040] (1) 将500g大米淀粉与5L 2.5mol/L的氯化铁（FeCl₃）水溶液混合，在30°C下搅拌、浸泡6 h，之后倾倒筛出大米淀粉并清洗2次，置于烘箱中40°C下烘干，得到铁离子强化淀粉；

[0041] (2) 将0.5g β -淀粉酶与0.5L 0.005mol/L的氯化钠（NaCl）混合，在30°C条件下搅拌、混合4h，得到钠-淀粉酶复合液；

[0042] (3) 取450g铁离子强化淀粉（制备损失率小于3%，淀粉湿基含量93.9%）与0.30L钠-淀粉酶复合液混合，预调湿达到含水量为43%，制得含酶预混料，之后将调湿后的含酶预混料，以2kg/h的喂料速度添加进入双螺杆挤压机中，挤出物经冷却、干燥后，可保持整体形状，也可通过切割（或粉碎）、过筛后制得不同颗粒尺寸大小的淀粉基多孔材料。

[0043] 所述挤压机的挤压槽内配置两处捏合元件而无反向元件，螺杆转速设置为150rpm，进料口温度为40°C，中间温度为40-50°C，出料口温度为60°C，出口处装配孔径2mm的模头；挤压过程中，物料温度为42-63°C，压力为3.4MPa，机械能为183kJ/kg。

[0044] 本实施例制得的多孔淀粉，其孔径大小分布范围在10-30 μm ，具有良好的吸水性、结构强度和生物可降解性，其吸水率可达到286%，强度为26.5 MPa。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，所述多孔淀粉的制备方法为：将淀粉与过渡金属离子结合，之后将附有过渡金属离子的淀粉与淀粉酶经过挤压设备处理，最后形成高强度重组结构的淀粉基多孔材料，即所述碳骨架强化型多孔淀粉。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，所述多孔淀粉的制备方法包括如下具体步骤：
- (1) 将淀粉与过渡金属水溶液混合，在20-40°C条件下，搅拌、浸泡1-12h，之后倾倒筛出淀粉并清洗1-3次，置于烘箱中，30-50°C下烘干，得到过渡金属离子强化淀粉；
 - (2) 将淀粉酶与非过渡金属离子水溶液混合，在20-40°C条件下搅拌、混合1-4 h，得到非过渡金属离子—淀粉酶复合液；
 - (3) 将步骤（1）制得的过渡金属离子强化淀粉与步骤（2）制得的非过渡金属离子—淀粉酶复合液混合预调湿，得到预混料，之后将预混料喂入挤压系统，出料，制得所述碳骨架强化型多孔淀粉。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（1）中所述淀粉为玉米淀粉、大米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉中的一种或多种；所述过渡金属为锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅、钡中的一种或多种，添加形式为可溶性金属盐。
- [权利要求 4] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（1）中所述过渡金属水溶液的离子浓度为0.1-5mol/L；所述淀粉与过渡金属水溶液的质量体积比为50-250:1 g/L。
- [权利要求 5] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（2）中所述淀粉酶为中温 α -淀粉酶、耐高温 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、糖化酶中的一种或多种；所述非过渡金属离子为钠、钾、镁、钙中的一种或多种。
- [权利要求 6] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（2）中所述非过渡金属离子水溶液的离子浓度为0.001-0.01mol/L；所述

淀粉酶与非过渡金属离子水溶液的质量体积比为0.2-2:1 g/L。

- [权利要求 7] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（3）中所述过渡金属离子强化淀粉与非过渡金属离子—淀粉酶复合液的质量体积比为800-2500:1 g/L。
- [权利要求 8] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（3）中所述预混料的含水量为28.5-55.5wt%；所述预混料的酶活大于12 U/g，所述酶活定义为每克淀粉加入的酶后，使体系酶活大于12U。
- [权利要求 9] 根据权利要求2所述的碳骨架强化型多孔淀粉，其特征在于，步骤（3）中所述挤压系统的系统参数为：物料温度35-105°C，压强<5MPa，机械能<300kJ/kg；捏合或反向元件区的数量小于或等于两组，从进料口到出料口的温度设置范围为30-100°C，螺杆转速设置为50-250rpm，出口处装配或不装配模头。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/095255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P 19/22(2006.01)i; C12P 19/20(2006.01)i; C12P 19/14(2006.01)i; C08B 31/00(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)

C12P19/-; C08B31/-

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, CNKI, WPI, EPODOC, ISI, EI, CA, GOOGLE, STN, PATENTICS, 离子, 淀粉酶, 多孔, 淀粉, 交联, ion, enzyme, starch, porous, crosslink

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1546529 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 17 November 2004 (2004-11-17) claims 1-8	1-9
A	CN 102276851 A (SUZHOU GAOFENG STARCH TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 December 2011 (2011-12-14) claims 1-7	1-9
A	CN 105731654 A (HONG, YIN) 06 July 2016 (2016-07-06) claims 1-4	1-9
A	CN 101759809 A (TONGJI UNIVERSITY ET AL.) 30 June 2010 (2010-06-30) claims 1-5	1-9
A	CN 105642244 A (ANHUI AGRICULTURAL UNIVERSITY) 08 June 2016 (2016-06-08) claims 1-5	1-9
A	JP 57-63302 A (MOTOZATO YOSHIKI) 16 April 1982 (1982-04-16) claims 1-3	1-9

☐ 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

05 March 2019

Date of mailing of the international search report

03 April 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)**
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/095255

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1546529	A	17 November 2004	CN	1268757	C	09 August 2006
CN	102276851	A	14 December 2011	CN	102276851	B	10 October 2012
CN	105731654	A	06 July 2016	None			
CN	101759809	A	30 June 2010	CN	101759809	B	14 September 2011
CN	105642244	A	08 June 2016	CN	105642244	B	07 December 2018
JP	昭57-63302	A	16 April 1982	JP	S5763302	A	16 April 1982

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/095255

A. 主题的分类 C12P 19/22(2006.01)i; C12P 19/20(2006.01)i; C12P 19/14(2006.01)i; C08B 31/00(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) C12P19/-; C08B31/- 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, CNKI, WPI, EPODOC, ISI, EI, CA, GOOGLE, STN, PATENTICS, 离子, 淀粉酶, 多孔, 淀粉, 交联, ion, enzyme, starch, porous, crosslink																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 1546529 A (江南大学) 2004年 11月 17日 (2004 - 11 - 17) 权利要求1-8</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102276851 A (苏州高峰淀粉科技有限公司) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 权利要求1-7</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105731654 A (洪寅) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-4</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101759809 A (同济大学等) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 权利要求1-5</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105642244 A (安徽农业大学) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 权利要求1-5</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 昭57-63302 A (MOTOZATO YOSHIKI) 1982年 4月 16日 (1982 - 04 - 16) 权利要求1-3</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 1546529 A (江南大学) 2004年 11月 17日 (2004 - 11 - 17) 权利要求1-8	1-9	A	CN 102276851 A (苏州高峰淀粉科技有限公司) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 权利要求1-7	1-9	A	CN 105731654 A (洪寅) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-4	1-9	A	CN 101759809 A (同济大学等) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 权利要求1-5	1-9	A	CN 105642244 A (安徽农业大学) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 权利要求1-5	1-9	A	JP 昭57-63302 A (MOTOZATO YOSHIKI) 1982年 4月 16日 (1982 - 04 - 16) 权利要求1-3	1-9
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 1546529 A (江南大学) 2004年 11月 17日 (2004 - 11 - 17) 权利要求1-8	1-9																					
A	CN 102276851 A (苏州高峰淀粉科技有限公司) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 权利要求1-7	1-9																					
A	CN 105731654 A (洪寅) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-4	1-9																					
A	CN 101759809 A (同济大学等) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 权利要求1-5	1-9																					
A	CN 105642244 A (安徽农业大学) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 权利要求1-5	1-9																					
A	JP 昭57-63302 A (MOTOZATO YOSHIKI) 1982年 4月 16日 (1982 - 04 - 16) 权利要求1-3	1-9																					
☐ 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 2019年 3月 5日		国际检索报告邮寄日期 2019年 4月 3日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(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 张爱欣 电话号码 86-(010)-53962204																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/095255

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	1546529	A	2004年 11月 17日	CN	1268757	C	2006年 8月 9日
CN	102276851	A	2011年 12月 14日	CN	102276851	B	2012年 10月 10日
CN	105731654	A	2016年 7月 6日	无			
CN	101759809	A	2010年 6月 30日	CN	101759809	B	2011年 9月 14日
CN	105642244	A	2016年 6月 8日	CN	105642244	B	2018年 12月 7日
JP	昭57-63302	A	1982年 4月 16日	JP	S5763302	A	1982年 4月 16日