

(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



(10) 国际公布号

WO 2019/119477 A1

(43) 国际公布日

2019 年 6 月 27 日 (27.06.2019)

(51) 国际专利分类号:

C02F 1/56 (2006.01)

C01G 25/04 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C01F 7/22 (2006.01)

C01F 7/76 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2017/118445

(22) 国际申请日:

2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201711390548.1 2017 年 12 月 21 日 (21.12.2017) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: 李星(LI, Xing); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 苏兆阳(SU, Zhaoyang); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 杨艳玲(YANG, Yanling); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 杜鹏(DU, Peng); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (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, 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: PREPARATION METHOD FOR POLYMERIC ZIRCONIUM ALUMINUM CHLORIDE INORGANIC HIGH-EFFICIENCY FLOCCULANT

(54) 发明名称: 一种聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂的制备方法

(57) Abstract: A preparation method for a polymeric zirconium aluminum chloride inorganic high-efficiency flocculant belongs to the technical field of water supply treatment. The present invention aims at the problem of the inorganic low molecular zirconium salt flocculant having a poor ability to adapt to the pH change of raw water. By simultaneously prehydrolyzing an aluminium salt and a zirconium salt, the aluminium salt hydrolysate produced after copolymerization can widen the applicable pH range of raw water, and the large size of the zirconium salt hydrolysate enhances the sweep flocculation and can effectively remove organic pollutants in water. The present invention is particularly applicable to enhanced coagulation treatment of raw water which has a high organic content and is not pH neutral.

(57) 摘要: 一种聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂的制备方法属于给水处理技术领域。本发明针对无机低分子锆盐絮凝剂适应原水pH值变化能力较差的问题, 通过同时对铝盐和锆盐进行预水解, 共聚后生成的铝盐水解产物可拓宽适用的原水pH值范围宽, 锆盐水解产物尺寸大强化了网捕卷扫作用可对水中有机污染物高效去除。本发明特别适用于pH值非中性的高有机物含量的原水强化混凝处理。



WO 2019/119477 A1

说明书

一种聚合氯化铝无机高效絮凝剂的制备方法

技术领域

本发明属给水处理领域，特别涉及一种聚合氯化铝无机高效絮凝剂的制备方法。

背景技术

混凝是给水处理工艺中的重要单元，其对污染物的去除效果直接决定着后续工艺的运行负荷及最终出水水质。有研究表明，混凝单元对有机物的去除效果与后续加氯消毒步骤中生成的消毒副产物的多少呈正比关系。即有机物去除效果佳，消毒副产物的生成量少。这些消毒副产物已被证实可致癌，其形成应予以最大限度地限制。为此，如何提高混凝单元对有机物的去除效能受到业内的广泛关注，并成为综合优化混凝效果的重要目标之一。

铝盐絮凝剂在过去的近百年的工程应用中发挥了重要作用。而其对有机物的去除效果有限，尤其是对小分子有机物的去除效果不佳。为了提高有机物的去除效果，增加铝盐絮凝剂的投加量是常用手段。而这一操作会使得出水中的残余铝含量增加，长期饮用高铝含量的水不利于人体健康，并会增加患心脑血管疾病的风险。为此，研制新型絮凝剂以提高有机物（特别是小分子有机物）的去除效果是当前研究的热点问题。无机低分子铝盐絮凝剂可实现对有机物的高效去除，特别是相比于铝盐絮凝剂对小分子有机物的去除效果有显著提升。然而，无机低分子铝盐絮凝剂对原水 pH 值变化适应能力较差，因而，始终未能在工程中使用。

为此，制备出能够适应原水 pH 值变化并具备对有机物较高去除率的高效铝盐絮凝剂是水处理领域研究人员进一步开发利用铝盐絮凝剂的需要攻克的技术难题。为此，本案发明人针对该问题，提出了一种聚合氯化铝无机高效絮凝剂的制备方法，以克服无机低分子铝盐絮凝剂在较低或较高的 pH 值原水中对有机污染物去除效果差的缺点。

说明书

发明内容

本发明的目的是针对无机低分子锆盐在较低或较高的 pH 值原水中对有机污染物去除效果差的问题，提供一种适用于较宽原水 pH 值范围的高分子锆盐絮凝剂的制备方法，特别涉及一种聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂的制备方法。

本发明的技术原理在于：同时对 Zr 和 Al 离子进行预水解，生成的预水解产物分子量显著增加且分子链较长，其在投加后的形态稳定性强受原水 pH 值变化的影响较小，主要以聚合氯化锆铝的预水解产物发挥网捕卷扫和吸附架桥的协同作用实现对有机物的高效去除。

为实现上述目的，本发明提供一种聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂，可以通过如下方法得到：

其制备步骤如下：

(1) 称取原料，配制溶液；

(2) 将四氯化锆溶液与氯化铝溶液按照 Zr/Al 摩尔比为 2~5: 1 进行复配并充分混合；

(3) 将氢氧化钠溶液逐滴加入到步骤 (2) 中的复配混合液中，调节碱化度 B 为 0.5~2.0，室温 20~25°C 下以 500~600rpm 持续搅拌至溶液呈无色透明后，静置熟化 10~12 小时，得到聚合氯化锆铝溶液。

所述方法中，步骤 (2) 中 Zr/Al 摩尔比，当原水中有机物含量 $\text{TOC} \geq 7\text{mg/L}$ 时，应选自 3~5: 1 范围；当原水中有机物含量 $\text{TOC} < 7\text{mg/L}$ 时，应选自 2~3: 1 范围。

所述方法中，步骤 (3) 中碱化度 (B)，是指 $[\text{OH}]/[\text{Zr}+\text{Al}]$ 的摩尔比值；当原水中有机物含量 $\text{TOC} \geq 7\text{mg/L}$ 时，应选自 0.5~1.5 范围；当原水中有机物含量 $\text{TOC} < 7\text{mg/L}$ 时，应选自 1.5~2.0 范围。

本发明的技术优势、可取得如下预期的技术效果：

(1) 在较宽原水 pH 值范围内，聚合氯化锆铝絮凝剂可对有机物高效去除，形成的絮体尺寸较大、密实且沉降性能良好。

说明书

(2) 在保证总体污染物去除率的前提下, 由于相对减少了铝盐的投量, 出水中余铝含量较单独投加铝盐絮凝剂显著降低。

(3) 聚合氯化锆铝新型絮凝剂稳定性好, 可储存 2~3 个月。

(4) 操作方法简单易行, 原料易得, 成本低廉, 实际应用的可能性较大。

具体实施方式

实施例 1

取北京市内某河水作为试验用原水, 原水浊度为 21.8 NTU, TOC 为 12.3 mg/L, pH 值为 7.3, 水温为 13.8°C。

使用本发明的方法制备的絮凝剂对上述河水进行混凝试验。试验开始前, 使用质量浓度为 30% 的盐酸将原水的 pH 值调至 5.5。此试验的过程为混凝试验开始时投加絮凝剂, 同时以 500 rpm 进行 1 min 快速搅拌, 然后以 50 rpm 进行 15 min 的慢速搅拌, 最后静沉 15 min 后测沉后水的水质。

当原水中有有机物含量 $\text{TOC} \geq 7\text{mg/L}$ 时, Zr/Al 摩尔比应选自 3~5: 1 范围; 碱化度 B, 指 $[\text{OH}]/[\text{Zr}+\text{Al}]$ 的摩尔比值应选自 0.5~1.5 范围, 具体的制备过程如下:

(1) 配制 0.4 mol/L (以锆计) 的四氯化锆溶液和 0.1 mol/L (以铝计) 的氯化铝溶液;

(2) 将配制好的 100 mL 四氯化锆溶液与 100 mL 氯化铝溶液按照 Zr/Al 摩尔比为 4: 1 进行复配并充分混合;

(3) 取 50 mL 的 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液使用注射泵以 0.1 mL/min 的速度逐滴加入到步骤 (2) 中的 50 mL 的复配混合液中, 室温 25°C 下以 600rpm 持续搅拌至溶液呈无色透明后, 静置熟化 12 小时, 得到碱化度 B, 即 $[\text{OH}]/[\text{Zr}+\text{Al}]$ 的摩尔比值为 1.0, 聚合氯化锆铝絮凝剂。

试验结果如下:

药剂	投量 (以金属计, mM)	沉后水浊度 (NTU)	沉后水 TOC (mg/L)	沉后水余铝含量 (mg/L)
氯化铝	0.14	3.5	2.8	0.53

说明书

聚合氯化锆铝	0.15	1.1	0.7	0.16
--------	------	-----	-----	------

注：聚合氯化锆铝的投量是以 Zr+Al 的摩尔计。

说明采取本案的发明方法制备得到聚合氯化锆铝絮凝剂较单独使用氯化铝作为絮凝剂而言，可对 pH 值为 5.5 的原水中的浊度和有机物的高效去除，且出水残余铝含量显著降低。证明了本案提出的新方法制备的聚合氯化锆铝絮凝剂在 pH 值较低的原水中混凝作用的高效性。

实施例 2

取北京某公园湖水作为试验用水，原水浊度为 5.8 NTU，TOC 为 4.3 mg/L，pH 值为 7.7，水温为 12.5°C。

使用本发明的方法制备的絮凝剂对上述河水进行混凝试验。试验开始前，使用质量浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液将原水的 pH 值调至 8.5。此试验的过程为混凝试验开始时投加絮凝剂，同时以 500 rpm 进行 1 min 快速搅拌，然后以 50 rpm 进行 15 min 的慢速搅拌，最后静沉 15 min 后测沉后水的水质。

当原水中有机物含量 TOC < 7mg/L 时，Zr/Al 摩尔比应选自 2~3: 1 范围；碱化度 B，指 [OH]/[Zr+Al] 的摩尔比值应选自 1.5~2.0 范围，具体的制备过程如下：

(1) 配制 0.2 mol/L（以锆计）的四氯化锆溶液和 0.1 mol/L（以铝计）的氯化铝溶液；

(2) 将配制好的 100 mL 四氯化锆溶液与 100 mL 氯化铝溶液按照 Zr/Al 摩尔比为 2: 1 进行复配并充分混合；

(3) 取 50 mL 的 0.6 mol/L 氢氧化钠溶液使用注射泵以 0.1 mL/min 的速度逐滴加入到步骤 (2) 中的 50 mL 的复配混合液中，室温 25°C 下以 600rpm 持续搅拌至溶液呈无色透明后，静置熟化 12 小时，得到碱化度 B，即 [OH]/[Zr+Al] 的摩尔比值为 2.0，聚合氯化锆铝絮凝剂。

试验结果如下：

说明书

药剂	投量 (以金属计, mM)	沉后水浊度 (NTU)	沉后水 TOC (mg/L)	沉后水余铝含量 (mg/L)
氯化铝	0.06	1.6	1.4	0.34
聚合氯化铝	0.06	0.3	0.6	0.12

注：聚合氯化铝的投量是以 Zr+Al 的摩尔计。

说明采取本案的发明方法制备得到聚合氯化铝絮凝剂较单独使用氯化铝作为絮凝剂而言，可对 pH 值为 8.5 的原水中的浊度和有机物的高效去除，且沉后水中残余铝含量显著降低，充分证明了本案提出的新方法制备的聚合氯化铝絮凝剂可在 pH 值较高的原水中发挥混凝效能的高效性。

1. 一种聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂的制备方法，其特征在于：
所用原料：氯化铝；四氯化锆和氢氧化钠；

其制备步骤如下：

(1) 称取原料，配制溶液；

(2) 将四氯化锆溶液与氯化铝溶液按照 Zr/Al 摩尔比为 2~5: 1 进行复配并充分混合；

(3) 将氢氧化钠溶液逐滴加入到步骤 (2) 中的复配混合液中，调节碱化度 B 为 0.5~2.0，碱化度 B 是指 $[\text{OH}]/[\text{Zr}+\text{Al}]$ 的摩尔比值；室温 20~25°C 下以 500~600 rpm 持续搅拌至溶液呈无色透明后，静置熟化 10~12 小时，得到聚合氯化锆铝溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中 Zr/Al 摩尔比，当原水中有机物含量 $\text{TOC} \geq 7\text{mg/L}$ 时，应选自 3~5: 1 范围；当原水中有机物含量 $\text{TOC} < 7\text{mg/L}$ 时，应选自 2~3: 1 范围。

3. 根据权利要求 1 所述的聚合氯化锆铝无机高效絮凝剂的制备方法，其特征在于，步骤 (3) 中当原水中有机物含量 $\text{TOC} \geq 7\text{mg/L}$ 时，碱化度 B 应选自 0.5~1.5 范围；当原水中有机物含量 $\text{TOC} < 7\text{mg/L}$ 时，碱化度 B 应选自 1.5~2.0 范围。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/118445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/56(2006.01)i; C02F 1/52(2006.01)i; C01F 7/76(2006.01)n; C01G 25/04(2006.01)n; C01F 7/22(2006.01)n

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)

C02F; C01G; C01F

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)

CNTXT; CNABS; WOTXT; SIPOABS; VEN; EPTXT; USTXT; CNKI; ISI Web of Science; Patents: 四氯化锆, ZrCl₄, 氯化铝, AlCl₃, 氯化铝锆, 锆, Zr, 铝, Al, 絮凝, 混凝, 凝聚, 凝结, 凝集, flocc+, aggregat+, aluminium chloride, coagulat+, zirconium ????chloride, coagulant?, zirconium, alumin?um**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105408256 A (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 16 March 2016 (2016-03-16) claims 17 and 18, and description, paragraphs [0030]-[0033] and [0041]-[0061]	1-3
A	GB 2371296 A (FERALCO AB) 24 July 2002 (2002-07-24) description, page 8, line 7 to page 12, line 10	1-3
A	KR 20150103939 A (HANSU LTD.) 14 September 2015 (2015-09-14) entire document	1-3
A	CN 104944554 A (KOREA WATER CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) entire document	1-3
A	WO 2016048340 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO.) 31 March 2016 (2016-03-31) entire document	1-3
A	CN 107151030 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 12 September 2017 (2017-09-12) entire document	1-3
A	CN 1299783 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 June 2001 (2001-06-20) entire document	1-3



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

12 June 2018

Date of mailing of the international search report

07 September 2018

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)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/118445

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105408256	A	16 March 2016	CN	105408256	B	29 December 2017
				US	2016175350	A1	23 June 2016
				AR	097116	A1	17 February 2016
				WO	2015016853	A1	05 February 2015
				EP	3027560	A1	08 June 2016
GB	2371296	A	24 July 2002	WO	02057188	A1	25 July 2002
KR	20150103939	A	14 September 2015	None			
CN	104944554	A	30 September 2015	None			
WO	2016048340	A1	31 March 2016	EP	3185844	A1	05 July 2017
				CN	106687098	A	17 May 2017
				MX	2017003607	A	13 July 2017
				US	2017246091	A1	31 August 2017
CN	107151030	A	12 September 2017	None			
CN	1299783	A	20 June 2001	CN	1173893	C	03 November 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/118445

A. 主题的分类 C02F 1/56(2006.01)i; C02F 1/52(2006.01)i; C01F 7/76(2006.01)n; C01G 25/04(2006.01)n; C01F 7/22(2006.01)n 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) C02F; C01G; C01F 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)) CNTXT;CNABS;WOTXT;SIPOABS;VEN;EPTXT;USTXT;CNKI;ISI Web of Science;Patentics;四氯化锆, ZrCl ₄ , 氯化铝, AlCl ₃ , 氯化锆铝, 锆, Zr, 铝, Al, 絮凝, 混凝, 凝聚, 凝集, 凝乳, floc+, aggregat+, aluminium chloride, coagulat+, zirconium ????chloride, coagulant?, zirconium, alumin?um.																										
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>X</td> <td>CN 105408256 A (高露洁一棕榄公司) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16) 权利要求17、18, 说明书第【0030】-【0033】、【0041】-【0061】段</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 2371296 A (FERALCO AB) 2002年 7月 24日 (2002 - 07 - 24) 说明书第8页第7行-第12页第10行</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20150103939 A (HANSU LTD) 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14) 全文</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104944554 A (株式会社韩水) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 全文</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016048340 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO) 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31) 全文</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107151030 A (中国科学技术大学) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 全文</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1299783 A (华南理工大学) 2001年 6月 20日 (2001 - 06 - 20) 全文</td> <td>1-3</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	X	CN 105408256 A (高露洁一棕榄公司) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16) 权利要求17、18, 说明书第【0030】-【0033】、【0041】-【0061】段	1-3	A	GB 2371296 A (FERALCO AB) 2002年 7月 24日 (2002 - 07 - 24) 说明书第8页第7行-第12页第10行	1-3	A	KR 20150103939 A (HANSU LTD) 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14) 全文	1-3	A	CN 104944554 A (株式会社韩水) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 全文	1-3	A	WO 2016048340 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO) 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31) 全文	1-3	A	CN 107151030 A (中国科学技术大学) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 全文	1-3	A	CN 1299783 A (华南理工大学) 2001年 6月 20日 (2001 - 06 - 20) 全文	1-3
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 105408256 A (高露洁一棕榄公司) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16) 权利要求17、18, 说明书第【0030】-【0033】、【0041】-【0061】段	1-3																								
A	GB 2371296 A (FERALCO AB) 2002年 7月 24日 (2002 - 07 - 24) 说明书第8页第7行-第12页第10行	1-3																								
A	KR 20150103939 A (HANSU LTD) 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14) 全文	1-3																								
A	CN 104944554 A (株式会社韩水) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 全文	1-3																								
A	WO 2016048340 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO) 2016年 3月 31日 (2016 - 03 - 31) 全文	1-3																								
A	CN 107151030 A (中国科学技术大学) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 全文	1-3																								
A	CN 1299783 A (华南理工大学) 2001年 6月 20日 (2001 - 06 - 20) 全文	1-3																								
☐ 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 2018年 6月 12日		国际检索报告邮寄日期 2018年 9月 7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		受权官员 林珊 电话号码 (86-20)-28950671																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/118445

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	105408256	A	2016年 3月 16日	CN	105408256	B	2017年 12月 29日
				US	2016175350	A1	2016年 6月 23日
				AR	097116	A1	2016年 2月 17日
				WO	2015016853	A1	2015年 2月 5日
				EP	3027560	A1	2016年 6月 8日
GB	2371296	A	2002年 7月 24日	WO	02057188	A1	2002年 7月 25日
KR	20150103939	A	2015年 9月 14日	无			
CN	104944554	A	2015年 9月 30日	无			
WO	2016048340	A1	2016年 3月 31日	EP	3185844	A1	2017年 7月 5日
				CN	106687098	A	2017年 5月 17日
				MX	2017003607	A	2017年 7月 13日
				US	2017246091	A1	2017年 8月 31日
CN	107151030	A	2017年 9月 12日	无			
CN	1299783	A	2001年 6月 20日	CN	1173893	C	2004年 11月 3日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)