

(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:

2004年12月2日(02.12.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/104016 A1

(51) 国际分类⁷: C07H 5/02, 1/00, 13/04

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000655

(22) 国际申请日: 2003年8月11日(11.08.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
03126655.X 2003年5月23日(23.05.2003) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 广东省食品工业研究所(THE FOOD INDUSTRY INSTITUTE OF GUANGDONG PROVINCE) [CN/CN]; 中国广东省广州市新港东路146号, Guangdong 510308 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 王三永(WANG, Sanyong) [CN/CN]; 李春荣(LI, Chunrong) [CN/CN]; 李晔(LI, Ye) [CN/CN]; 曹敢星(CAO, Ganxing) [CN/CN]; 黄文(HUANG, Wen) [CN/CN]; 中国广东省广州市新港东路146号, Guangdong 510308 (CN)。

(74) 代理人: 广州知友专利代理有限公司(GUANGZHOU ZHIYOU PATENT AGENCY CO.,LTD); 中国广东

省广州市先烈中路100号大院60号楼七楼李海波, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF 4, 1'-trichloro-4, 1'-trideoxygalactosucrose

(54) 发明名称: 一种三氯蔗糖的合成方法

(57) Abstract: A process for the preparation of 4, 1', 6'-trichloro-4, 1', 6'-trideoxygalactosucrose is characterized by that raw material sucrose is added into N,N-dimethylformamide, and transesterification is conducted between sucrose and ethyl acetate in the presence of a sulfate solid acid catalyst or a sulfate solid acid catalyst absorbed on a polymer support, and then sucrose 6-acylate is produced; the sucrose 6-acylate is chlorinated and conducted alcoholysis reaction and yielded the 4, 1', 6'-trichloro-4, 1', 6'-trideoxygalactosucrose. Its advantages are simple process, high pure product and low cost and it is very suitable for industrial production.

(57) 摘要

本发明公开了一种三氯蔗糖的合成方法, 其特征是以蔗糖为原料, 加入N,N-二甲基甲酰胺溶液, 在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在高分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应, 生成蔗糖-6-乙酸酯, 蔗糖-6-乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。本发明具有工艺简单、产品纯度高、生产成本低等优点, 非常适合工业化生产。



WO 2004/104016 A1

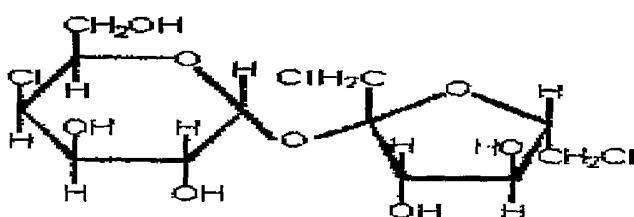
一种三氯蔗糖的合成方法

所属技术领域

本发明涉及一种食品甜味剂——三氯蔗糖的合成方法。

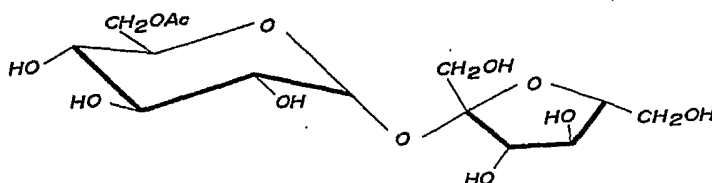
背景技术

5 三氯蔗糖，化学名4, 1', 6' -三氯-4, 1', 6' -三脱氧半乳蔗糖，其结构式为：



三氯蔗糖的甜度是蔗糖的600倍，已被二十多个国家批准作为食品甜味剂使用。

10 三氯蔗糖的制备方法大体有单基团保护法和全基团保护法两大类。全基团保护法（如美国专利US4801700，US4783526，US4362869记载）工艺复杂，没有工业化生产价值；通常对糖类物质来说，6位上的羟基较其他位上羟基更为活泼些，因此，想要使其他羟基发生反应，而6位羟基保持不变，就需要对6位羟基进行基团保护，这是单基保护考虑的出发点。因此单基团保护法的核心是蔗糖-6-乙酸酯的制备。蔗糖-6-乙酸酯的结构式为：



15 蔗糖-6-乙酸酯的合成方法主要有两种：乙酸乙酯法（如美国专利US4, 889, 928, 5, 449, 772记载）和二丁基氧化锡法（如美国专利US5, 023, 329, 4, 950, 746记载），蔗糖-6-乙酸酯与Vilsmeier试剂反应得到三氯蔗糖-6-乙酸酯，最后经脱乙酰基反应得到产物三氯蔗糖。这些合成方法具有一定的先进性，但也存在一定的局限性，如工艺复杂、生产成本高。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新的三氯蔗糖的合成方法，该方法工艺简单、生产成本低。

本发明提供的一种三氯蔗糖的合成方法，其特征是以蔗糖为原料，加入 N，N-二甲基甲酰胺溶液，在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在高分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应，生成蔗糖-6-乙酸酯，蔗糖-6-乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。

本发明惊奇地发现，蔗糖分子与乙酸乙酯在某些催化剂作用下，可选择性地生成蔗糖-6-乙酸酯，这种选择性在 70% 以上，甚至可在 85% 以上。这些催化剂实际上是一些固体酸催化剂，在有机化学上又叫 Lewis 酸。工业上有时将这类固体酸吸附在高分子载体上，如硅胶。这些固体酸催化剂是硫酸铁、硫酸铈、氯化锌、氯化铝和氯化镧等。本发明优选硫酸铈和吸收在硅胶上的硫酸铈作为反应的催化剂。本发明获得的蔗糖-6-乙酸酯纯度通常在 80% 以上，可与多种氯代试剂直接发生反应，本发明优选 Vielsmeier 试剂，生成三氯蔗糖-6-乙酸酯。生成的三氯蔗糖-6-乙酸酯经提纯后，再经醇解反应即生成三氯蔗糖，醇解反应选用甲醇钠 / 甲醇或乙醇钠 / 乙醇体系。反应总收率在 18% 以上（以蔗糖计）。

与现有的三氯蔗糖的合成方法相比，本发明具有工艺简单、产品纯度高、生产成本低等优点，非常适合工业化生产。

下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

实施例

①蔗糖-6-乙酸酯的合成

在 1000ml 三颈瓶中加入 60g 蔗糖，250ml N，N-二甲基甲酰胺，100ml 乙酸乙酯，1g 硫酸铈-硅胶（1：1），加热至 80℃ 并在搅拌下反应 4 小时，冷至 5℃，过滤回收催化剂，母液常压下回收乙酸乙酯，再减压回收 DMF，得糖浆 68g，HPLC（配示差检测器）测糖浆中含蔗糖-6-乙酸酯 83.4%。

②三氯蔗糖-6-乙酸酯的合成

取上述 68g 糖浆用 400ml N，N-二甲基甲酰胺溶解后，冷至 -20℃，滴加二氯亚砷 100ml，控制滴加速度，使滴加过程保持温度在 0℃ 以下，滴加完毕后，再在 0℃ 上搅拌 30 分钟，然后慢慢升温至 110℃，并保持在 110℃ 下 4 反应小时。将反应

液冷至10℃，搅拌下滴加50%NaOH水溶液中和到PH值为7。过滤除去盐分，母液减压浓缩至干，加入300ml水溶解再用800ml乙酸乙酯分三次萃取，合并乙酸乙酯，经活性炭脱色处理后，回收乙酸酯，再用溶剂重结晶二次，得三氯蔗糖-6-乙酸酯50g，HPLC检测，含量为96%。

5

③三氯蔗糖的合成

50g三氯蔗糖-6-乙酸酯经真空干燥后，加入到1000ml三颈瓶中，同时加入400ml无水甲醇，加热溶解后，加入1.7ml浓度27%甲醇钠的甲醇溶液，室温下反应5小时，反应完毕后用弱酸性树脂中和至PH值为7，真空蒸出甲醇，得到42.5g糖浆，该糖浆经简单提纯，即可得约39.7g，纯度为99%的三氯蔗糖产品。

权 利 要 求

1、一种三氯蔗糖的合成方法，其特征是以蔗糖为原料，加入 N，N-二甲基甲酰胺溶液，在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应，生成蔗糖-6-乙酸酯，蔗糖-6-乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。

5 2、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的硫酸盐固体酸催化剂为硫酸铁、硫酸铈、氯化锌、氯化铝或氯化锆。

3、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的硫酸盐固体酸催化剂为硫酸铈。

10 4、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的吸附在分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂为硫酸铈-硅胶。

5、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的氯代反应选用 Vielsmeier 试剂。

6、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的醇解反应选用甲醇钠 / 乙醇或乙醇钠 / 乙醇体系。

本发明公开了一种三氯蔗糖的合成方法，其特征是以蔗糖为原料，加入N，N一二甲基甲酰胺溶液，在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应，生成蔗糖-6-乙酸酯，蔗糖-6-乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。本发明具有工艺简单、产品纯度高、生产成本低等优点，非常适合工业化生产。

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: C07H 5/02 C07H 1/00 C07H 13/04

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)

IPC7: C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CPRS, CNKI

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PAJ, WPI, EPODOC, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4380476 A (TATE & LYLE PLC) 19 April 1983 (19. 04. 83)	1-6
A	US 4801700 A (MCNEILAB INC) , 31 January 1989 (31. 01. 89)	1-6
A	US 4889928 A (TATE & LYLE PLC) , 26 December 1989 (26. 12. 89)	1-6
A	US 4950746 A (NORAMCO INC) , 21 August 1990 (21. 08. 90)	1-6
A	US 4980463 A (NORAMCO INC) , 25 December 1990 (25. 12. 90)	1-6
A	US 5023329 A (NORAMCO INC) , 11 June 1991 (11. 06. 91)	1-6
A	US 5449772 A (TATE & LYLE PLC) , 12 September 1995 (12. 09. 95)	1-6

☐ Further documents are lists 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

15 January 2004

Date of mailing of the international search report

12 · FEB 2004 (12 · 02 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

WANG Qinghua

Telephone No. 86-10-62085628



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00655

Patent document cited In search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4380476 A	19-04-1983	EP0043649 A	13-01-1982
		GB2079749 A	27-01-1982
		DK8102622 A	15-02-1982
		JP57046995 A	17-03-1982
		GB2079749 B	31-05-1984
		CA1171852 A	31-07-1984
		EP0043649 B	12-09-1984
		DE3165986 G	18-10-1984
		JP62061597 B	22-12-1987
		SU1431680 A	15-10-1988
US 4801700 A	31-01-1989	EP0220907 A	06-05-1987
		GB2182038 A	07-05-1987
		AU6421486 A	30-04-1987
		NO8604190 A	18-05-1987
		FI8604237 A	22-04-1987
		JP62155289 A	10-07-1987
		DK8605032 A	22-04-1987
		PT83581 A	11-11-1987
		ZA8607949 A	20-04-1988
		GB2182038 B	20-09-1989
		CA1273918 A	11-09-1990
		IL80371 A	23-12-1990
		P0220907 B1	20-01-1993
		DE3687564 G	04-03-1993
		SU1771476 A3	23-10-1992
		ES2044837T T3	16-01-1994
		KR9400484 B1	21-01-1994
		JP8030074 B2	27-03-1996
US 4889928 A	26-12-1989	PH29281 A	01-12-1995
		EP0260979 A	23-03-1988
		GB2195632 A	13-04-1988
		AU7849887 A	24-03-1988
		NO8703850 A	11-04-1988
		DK8704871 A	18-03-1988
		ZA8706948 A	21-03-1988
		FI8704044 A	18-03-1988
		JP63165394 A	08-07-1988
		PT85745 A	14-10-1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00655

Patent document cited In search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4889928 A	26 -12-1989	GB2195632 B	03-10-1990
		EP0260979 B	15-05-1991
		DE3770096G	20-06-1991
		CA1291127 C	22-10-1991
		SU1639430 A	30-03-1991
		IL83911 A	15-11-1992
		DK166827 B	19-07-1993
		ES2054683 T	16-08-1994
		JP2505817B2	12-06-1996
		JP8208681 A	13-08-1996
		KR9507922 B1	21-07-1995
		JP2705921B2	28-01-1998
US 4950746 A	21-08-1990	EP0352048 A	24-01-1990
		AU3804889 A	18-01-1990
		NO8902926 A	12-02-1990
		DK8903526 A	19-01-1990
		JP2073096 A	13-03-1990
		FI8903455 A	19-01-1990
		ZA8905427 A	27-03-1991
		NO171855 B	01-02-1993
		CA1323625 C	26-10-1993
		FI91874 B	13-05-1994
		IL91004 A	12-04-1994
		EP0352048 B1	30-11-1994
		DE68919566 E	12-01-1995
		PH26098 A	06-02-1992
		ES2065386 T3	16-02-1995
		DK170027 B	01-05-1995
		IE65990 B	29-11-1995
		RU2041233 C1	09-08-1995
		JP2725710 B2	11-03-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00655

Patent document cited In search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4980463 A	25-12-1990	JP3183506 B2	09-07-2001
		EP0409549 A	23-01-1991
		AU5906990 A	24-01-1991
		NO9003190 A	21-01-1991
		CA2021632 A	19-01-1991
		PT94719 A	20-03-1991
		FI9003603 A	19-01-1991
		JP3218388 A	25-09-1991
		ZA9005615 A	25-03-1992
		EP0409549 A3	26-08-1992
		TW219939 A	01-02-1994
		IL94994 A	24-06-1994
		NO175532 B	18-07-1994
		SU1836377 A3	23-08-1993
		FI95802B B	15-12-1995
		EP0409549 B1	17-01-1996
		DE69024868 E	29-02-1996
		PH26799 A	13-10-1992
		ES2088973 T3	01-10-1996
		IE69961 B	16-10-1996
		CA2021632 C	12-09-2000
US 5023329 A	11-06-1991	CA2040927 C	20-11-2001
		EP0454386 A	30-10-1991
		AU7537691 A	24-10-1991
		NO9101591 A	24-10-1991
		CA2040927 A	24-10-1991
		FI9101940 A	24-10-1991
		PT97433 A	28-02-1992
		ZA9102996 A	30-12-1992
		AU635634 B	25-03-1993
		NZ237764 A	26-05-1993
		EP0454386 B1	15-06-1994
		DE69102484 E	21-07-1994
		ES2060301 T3	16-11-1994
		IL97890 A	30-03-1995
		IE65103 B	04-10-1995
		RU2049791 C1	10-12-1995
		NO180010 B	21-10-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00655

Patent document cited In search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5023329 A	11-06-1991	FI97892B B	29-11-1996
		PH27815 A	03-11-1993
		JP3012355 B2	21-02-2000
		JP4225993 A	14-08-1992

US 5449772 A	12-09-1995	CA2069130 C	16-07-2002
		EP0515145 A1	25-11-1992
		CA2069130 A	22-11-1992
		JP5279378 A	26-10-1993
		EP0515145 B1	10-07-1996
		DE69212072E E	14-08-1996
		ES2092038T T3	16-11-1996
		IE76454 B	22-10-1997
JP3209796 B2	17-09-2001		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00655

A. 主题的分类

IPC7: C07H 5/02 C07H 1/00 C07H 13/04

按照国际专利分类表(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(标明分类体系和分类号)

IPC7: C07H

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CPRS, CNKI

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

PAJ, WPI, EPODOC, CA

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	US 4380476 A (TATE & LYLE PLC) 19 4 月 1983 (19. 04. 83)	1—6
A	US 4801700 A (MCNEILAB INC) , 31 1 月 1989 (31. 01. 89)	1—6
A	US 4889928 A (TATE & LYLE PLC) , 26 12 月 1989 (26. 12. 89)	1—6
A	US 4950746 A (NORAMCO INC) , 21 8 月 1990 (21. 08. 90)	1—6
A	US 4980463 A (NORAMCO INC) , 25 12 月 1990 (25. 12. 90)	1—6
A	US 5023329 A (NORAMCO INC) , 11 6 月 1991 (11. 06. 91)	1—6
A	US 5449772 A (TATE & LYLE PLC) , 12 9 月 1995 (12. 09. 95)	1—6

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 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

“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的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“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, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

15. 1 月 2004

国际检索报告邮寄日期

12 · 2 月 2004 (1 2 · 0 2 · 2 0 0 4)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

王青华



电话号码: 86-10-62085628

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00655

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US 4380476 A	19-04-1983	EP0043649 A	13-01-1982
		GB2079749 A	27-01-1982
		DK8102622 A	15-02-1982
		JP57046995 A	17-03-1982
		GB2079749 B	31-05-1984
		CA1171852 A	31-07-1984
		EP0043649 B	12-09-1984
		DE3165986 G	18-10-1984
		JP62061597 B	22-12-1987
		SU1431680 A	15-10-1988
US 4801700 A	31-01-1989	EP0220907 A	06-05-1987
		GB2182038 A	07-05-1987
		AU6421486 A	30-04-1987
		NO8604190 A	18-05-1987
		FI8604237 A	22-04-1987
		JP62155289 A	10-07-1987
		DK8605032 A	22-04-1987
		PT83581 A	11-11-1987
		ZA8607949 A	20-04-1988
		GB2182038 B	20-09-1989
		CA1273918 A	11-09-1990
		IL80371 A	23-12-1990
		P0220907 B1	20-01-1993
		DE3687564 G	04-03-1993
		SU1771476 A3	23-10-1992
		ES2044837T T3	16-01-1994
		KR9400484 B1	21-01-1994
		JP8030074 B2	27-03-1996
US 4889928 A	26-12-1989	PH29281 A	01-12-1995
		EP0260979 A	23-03-1988
		GB2195632 A	13-04-1988
		AU7849887 A	24-03-1988
		NO8703850 A	11-04-1988
		DK8704871 A	18-03-1988
		ZA8706948 A	21-03-1988
		FI8704044 A	18-03-1988
		JP63165394 A	08-07-1988
		PT85745 A	14-10-1988

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00655

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US 4889928 A	26-12-1989	GB2195632 B	03-10-1990
		EP0260979 B	15-05-1991
		DE3770096G	20-06-1991
		CA1291127 C	22-10-1991
		SU1639430 A	30-03-1991
		IL83911 A	15-11-1992
		DK166827 B	19-07-1993
		ES2054683 T	16-08-1994
		JP2505817B2	12-06-1996
		JP8208681 A	13-08-1996
		KR9507922 B1	21-07-1995
		JP2705921B2	28-01-1998
US 4950746 A	21-08-1990	EP0352048 A	24-01-1990
		AU3804889 A	18-01-1990
		NO8902926 A	12-02-1990
		DK8903526 A	19-01-1990
		JP2073096 A	13-03-1990
		FI8903455 A	19-01-1990
		ZA8905427 A	27-03-1991
		NO171855 B	01-02-1993
		CA1323625 C	26-10-1993
		FI91874 B	13-05-1994
		IL91004 A	12-04-1994
		EP0352048 B1	30-11-1994
		DE68919566 E	12-01-1995
		PH26098 A	06-02-1992
		ES2065386 T3	16-02-1995
		DK170027 B	01-05-1995
		IE65990 B	29-11-1995
		RU2041233 C1	09-08-1995
		JP2725710 B2	11-03-1998

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00655

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US 4980463 A	25-12-1990	JP3183506 B2	09-07-2001
		EP0409549 A	23-01-1991
		AU5906990 A	24-01-1991
		NO9003190 A	21-01-1991
		CA2021632 A	19-01-1991
		PT94719 A	20-03-1991
		FI9003603 A	19-01-1991
		JP3218388 A	25-09-1991
		ZA9005615 A	25-03-1992
		EP0409549 A3	26-08-1992
		TW219939 A	01-02-1994
		IL94994 A	24-06-1994
		NO175532 B	18-07-1994
		SU1836377 A3	23-08-1993
		FI95802B B	15-12-1995
		EP0409549 B1	17-01-1996
		DE69024868 E	29-02-1996
		PH26799 A	13-10-1992
		ES2088973 T3	01-10-1996
		IE69961 B	16-10-1996
		CA2021632 C	12-09-2000
US 5023329 A	11-06-1991	CA2040927 C	20-11-2001
		EP0454386 A	30-10-1991
		AU7537691 A	24-10-1991
		NO9101591 A	24-10-1991
		CA2040927 A	24-10-1991
		FI9101940 A	24-10-1991
		PT97433 A	28-02-1992
		ZA9102996 A	30-12-1992
		AU635634 B	25-03-1993
		NZ237764 A	26-05-1993
		EP0454386 B1	15-06-1994
		DE69102484 E	21-07-1994
		ES2060301 T3	16-11-1994
		IL97890 A	30-03-1995
		IE65103 B	04-10-1995
		RU2049791 C1	10-12-1995
		NO180010 B	21-10-1996

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00655

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US 5023329 A	11-06-1991	FI97892B B	29-11-1996
		PH27815 A	03-11-1993
		JP3012355 B2	21-02-2000
		JP4225993 A	14-08-1992

US 5449772 A	12-09-1995	CA2069130 C	16-07-2002
		EP0515145 A1	25-11-1992
		CA2069130 A	22-11-1992
		JP5279378 A	26-10-1993
		EP0515145 B1	10-07-1996
		DE69212072E E	14-08-1996
		ES2092038T T3	16-11-1996
		IE76454 B	22-10-1997
JP3209796 B2	17-09-2001		
