

(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
2024年8月15日 (15.08.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/164914 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 45/59 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
C07C 49/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/075110
- (22) 国际申请日: 2024年2月1日 (01.02.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310101729.7 2023年2月10日 (10.02.2023) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路
422号, Fujian 361000 (CN)。

- (72) 发明人: 曾宪海 (ZENG, Xianhai); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。陈炳霖 (CHEN, Binglin); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。黄仁杰 (HUANG, Renjie); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。于镇东 (YU, Zhendong); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。李铮 (LI, Zheng); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。唐兴 (TANG, Xing); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。林鹿 (LIN, Lu); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。
- (74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有限公司 (SHOUCHUANG JUNHE PATENT AGENT CO.,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 2,5-HEXANEDIONE BY USING 5-CHLOROMETHYLFURFURAL

(54) 发明名称: 利用5-氯甲基糠醛制备2,5-己二酮的方法

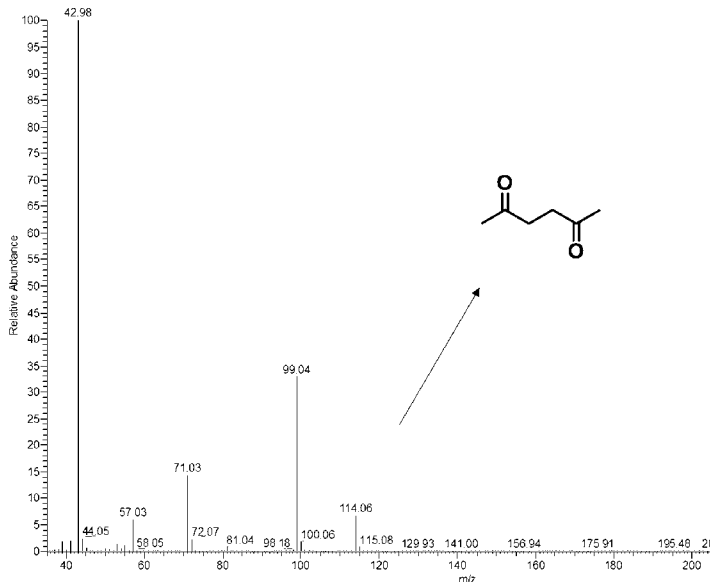


图1

(57) Abstract: Provided is a method for preparing 2,5-hexanedione by using 5-chloromethylfurfural. 5-Chloromethylfurfural, a catalyst, polymethylhydrosiloxane, tetrahydrofuran, and water are added into a thick-wall pressure bottle, and the synthesis of 2,5-hexanedione from 5-chloromethylfurfural is catalyzed. The starting material 5-chloromethylfurfural can be directly prepared from biomass with high yield. The starting material polymethylhydrosiloxane is inexpensive, non-toxic, and stable. The reaction process is safe and environment-friendly. The product selectivity is high. The yield of 2,5-hexanedione is high. The method has industrial application value.

LTD. XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区软件园二期望海路23号之三606室, Fujian 361012 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: 提供一种利用5-氯甲基糠醛制备2,5-己二酮的方法, 将5-氯甲基糠醛、催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水加入厚壁耐压瓶中, 催化5-氯甲基糠醛合成2,5-己二酮。所用原料5-氯甲基糠醛可直接由生物质高产率制备而得, 原料聚甲基氢硅氧烷价格低廉, 无毒且稳定, 反应过程安全, 绿色环保, 产物选择性高, 2,5-己二酮产率高, 具有工业化应用价值。

利用 5-氯甲基糠醛制备 2,5-己二酮的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 2 月 10 日向中国国家知识产权局，申请号为：2023101017297，发明创造名称是：“一种利用 5-氯甲基糠醛制备 2,5-己二酮的方法”的中国专利申请为基础，并主张其优先权，该中国专利申请的公开内容在此作为整体引入本申请文本中。

技术领域

本发明属于有机合成领域，具体涉及一种利用 5-氯甲基糠醛制备 2,5-己二酮的方法。

背景技术

2,5-己二酮 (2,5-hexanedione, HD) 是一种非常有应用前景的生物衍生平台化学品，在工业上有巨大的应用，被用作合成树脂、硝基喷漆、着色剂、印刷油墨等的高沸点溶剂，及用作皮革鞣制剂、橡胶硫化促进剂以及制造杀虫剂、医药品等众多领域 (ACS Catal., 2020, 10, 4261-4267)。

目前，以生物质基平台分子 5-羟甲基糠醛 (5-Hydroxymethylfurfural, HMF) 氢化水解制备 HD 存在产率低 (8-50%)，反应时间较长 (1-24h) 等问题 (ChemSusChem, 2022, 15, e202102444; J. Catal., 2019, 375, 224-233; Green Chem., 2016, 18(10), 3075-3081)。此外，HMF 主要从成本较高的果糖制备，且 HMF 活泼的化学性质和亲水性导致了后续分离提纯难度大，进一步限制了以 HMF 为原料规模化制备 HD 的进程。基于 HMF 下游产物合成 HD 的路径均有报道，如 5-甲基糠醛/5-甲基糠醇水解加氢制备 HD (ACS Catal., 2020, 10(7), 4261-4267)，2,5-二甲基呋喃水解制备 HD (ChemSusChem, 2014, 7(8), 2089-2093)，2,5-己二醇氧化制备 HD (Synlett, 2014, 25(19): 2757-2760)。虽然以 HMF 下游产物为原料可以高效合成 HD (70-90%)，但存在原料制备成本昂贵，工艺复杂等难题。因此，寻

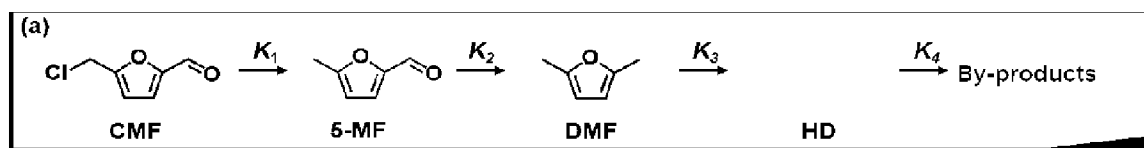
求一种成本低、高效且工艺简单的 HD 制备方法是实现其大量生产和工业化生产的先决条件。

5-氯甲基糠醛 (5-Chloromethylfurfural, CMF) 作为一种新型生物质基平台分子, 在温和条件下可直接从纤维素和生物质等原料高产率制备, 且其稳定性和疏水性等特点使其更便于后续分离提纯 (ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(6), 5588-601), 但目前关于 CMF 合成 HD 的相关报道较少。

发明内容

本发明的目的在于: 针对现有 2,5-己二酮制备成本高和反应条件苛刻等难题, 提供一种以聚甲基氢硅氧烷和 5-氯甲基糠醛等作为原料制备 2,5-己二酮的方法, 反应时间短, 产率高。

本发明的技术方案是: 由聚甲基氢硅氧烷提供氢源, 将 5-氯甲基糠醛催化加氢制备 2,5-己二酮, 反应机理如下:



具体地, 包括如下步骤:

将 5-氯甲基糠醛、催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水加入反应容器中, 催化 5-氯甲基糠醛合成 2,5-己二酮。

在一个具体的实施方式中, 反应容器为密闭容器, 优选为厚壁耐压瓶。

在一个具体的实施方式中, 所述催化反应的条件为: 反应温度 100~200℃, 搅拌速度 400~1000rpm, 反应时间 5~300min。优选地, 反应温度 140~160℃, 搅拌速度 500~700rpm, 反应时间 30~60min。更优选地, 反应温度 160℃, 搅拌速度 600rpm, 反应时间 30min。

在一个具体的实施方式中, 所述 5-氯甲基糠醛、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.05~0.3g: 0.5~5mL: 3~0.1mL。

在一个具体的实施方式中, 所述 5-氯甲基糠醛、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.1~0.3g: 1~2.5mL: 1.5~0.1mL。

在一个具体的实施方式中, 所述催化反应的条件为: 所述 5-氯甲基糠醛、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.2g: 2.1mL: 0.4mL。

在一个具体的实施方式中，催化剂为 Pd/Al₂O₃ 催化剂。

在一个具体的实施方式中，所述 5-氯甲基糠醛、Pd/Al₂O₃ 催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.005~0.07g: 0.05~0.3g: 0.5~5mL: 3~0.1 mL。优选地，所述 5-氯甲基糠醛、Pd/Al₂O₃ 催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.005~0.03g: 0.1~0.3g: 1~2.5mL: 1.5~0.1 mL。更优选地，所述 5-氯甲基糠醛、Pd/Al₂O₃ 催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.1g: 0.2g: 2.1mL: 0.4 mL。

本发明的有益效果是：聚甲基氢硅氧烷（Polymethylhydrosiloxane, PMHS）作为硅工业的副产品，是一种价格低廉，无毒且稳定的硅油，通常作为织物、玻璃、陶瓷、纸张、皮革、金属、水泥、大理石等各种材料的防水剂；尤其是织物的防水，而本发明将作为原料，和 5-氯甲基糠醛、四氢呋喃反应制备 CMF。从而，开发出基于新型生物质基平台分子直接高效合成 HD 的方法。本发明以聚甲基氢硅氧烷为原料之一，实现 2,5-己二酮高效合成，所用原料 5-氯甲基糠醛可直接由生物质高产率制备而得，产物选择性高且反应反应时间短，约 0.5h 即可获得 100%转化率。因此本发明提供了一条利用可再生资源制备 2,5-己二酮的可持续发展路径。

附图说明

图 1 为本发明实施 1 所制得的 2,5-己二酮气相质谱联用仪图谱。

具体实施方式

结合实施实例，进一步阐述本项发明。除非特别说明，以下实施实例中使用的试剂和仪器均为市售可得产品。具体实施案例如下：

实施实例 1

将 0.072g 5-氯甲基糠醛、0.010 g Pd/Al₂O₃ 催化剂、0.2 g 聚甲基氢硅氧烷、2.1 mL 四氢呋喃（THF）和 0.4 mL 水加入厚壁耐压瓶中，于 600rpm 搅拌速度下

160°C进行反应 30 min。反应结束后,用离心机进行固液分离(8000 r/min, 5 min),采用气相色谱仪(GC, Agilent 7890B)进行定量分析。使用气相质谱(GC-MS, Thermo Scientific)进行定性分析,图1为本发明实施1所制得的2,5-己二酮气相质谱联用仪图谱。其结果为:2,5-己二酮的摩尔产率为78%。

实施例2

按实施例1的方法进行反应,不同的是,采用2.0 mL 四氢呋喃(THF)和0.5 mL 水,其结果为:2,5-二甲基呋喃的摩尔产率为76%。

实施例3

按实施例1的方法进行反应,不同的是,采用0.3 g 聚甲基氢硅氧烷,其结果为:2,5-己二酮的摩尔产率为74%。

实施例4

按实施例1的方法进行反应,不同的是,采用0.03 g Pd/Al₂O₃ 催化剂,其结果为:2,5-己二酮的摩尔产率为75%。

实施例5

按实施例1的方法进行反应,不同的是,采用0.036g 5-氯甲基糠醛,其结果为:2,5-己二酮的摩尔产率为74%。

实施例6

按实施例1的方法进行反应,不同的是,140°C进行反应90 min,其结果为:2,5-己二酮的摩尔产率为76%。

总结上述结果如下表:

表1. 不同类型催化剂及过程变量对5-氯甲基糠醛氢化水解产率的影响

实施例	V _{THF} :V _{H₂O}	PMHS (g)	Pd/Al ₂ O ₃ (g)	CMF (g)	温度 (°C)	时间 (min)	HD 产率 (%)
1	2.1:0.4	0.2	0.01	0.072	160	30	78
2	2.0:0.5	0.2	0.01	0.072	160	30	76
3	2.1:0.4	0.3	0.01	0.072	160	30	74

4	2.1:0.4	0.2	0.03	0.072	160	30	75
5	2.1:0.4	0.2	0.01	0.036	160	30	74
6	2.1:0.4	0.2	0.01	0.072	140	90	76

比较实验和对比结果

为进一步说明本发明的效果,表 2 总结了本发明方法与现有技术的效果比较。表 2 为本发明与目前报道的以 HMF 作为原料的对比。可以明显看出,本发明以更具有产业化应用前景的 CMF 作为原料,HD 产率比以 HMF 作为原料显著提高,有较大的工业化应用前景。

表 2. 本发明与 HMF 作为原料的条件下文献对比

序号	催化剂	温度 (°C)	时间 (h)	氢供体	原料	转化率 (%)	产率 (%)	参考文献
1	PdI/Al ₂ O ₃	170	6	6Mpa H ₂	HMF	98	50	ChemSusChem, 2022, 15, e202102444
2	Pd/C+乙酸	70	1	4Mpa H ₂	HMF	92	11	Molecules, 2020, 25(11): 2475.
3	Pd/Beta	110	24	6Mpa H ₂	HMF	100	8	J. Catal., 2019, 375, 224-233
4	Ni/CN+磷酸	200	3	2Mpa H ₂	HMF	99.4	26	ACS Sustain. Chem. Eng., 2021, 9(46), 15394-15405
5	Zn	250	2.3	Zn/H ₂ O	HMF	100	27	Green Chem., 2016, 18(10), 3075-3081
6	Pd/Al ₂ O ₃	160	0.5	PMHS	CMF	100	78	实施例 1

本发明的具体实施例仅是出于示例性说明的目的,其不以任何方式限定本发明的保护范围,本领域的技术人员可以根据上述说明加以更改或变换,而这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

工业实用性

本发明公开了一种利用 5-氯甲基糠醛制备 2,5-己二酮的方法,将 5-氯甲基糠醛、催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水加入厚壁耐压瓶中,催化 5-氯甲基糠醛合成 2,5-己二酮。本发明首次以聚甲基氢硅氧烷作为原料之一,使 5-氯甲基

糠醛实现高效合成 2,5-己二酮,所用原料 5-氯甲基糠醛可直接由生物质高产率制备而得。聚甲基氢硅氧烷价格低廉,无毒且稳定,反应过程安全,绿色环保,产物选择性高,2,5-己二酮产率超过目前所报道的所有以 5-羟甲基糠醛为原料的反应体系,具有极大的工业化应用价值,具有工业实用性。

权 利 要 求

- 1.一种利用 5-氯甲基糠醛制备 2,5-己二酮的方法,其特征在于:
将 5-氯甲基糠醛、催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水加入反应容器中,
催化 5-氯甲基糠醛合成 2,5-己二酮。
- 2.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述反应容器为密封容器。
- 3.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述催化反应的条件为:反应温度
100~200°C,搅拌速度 400~1000rpm,反应时间 5~300min。
- 4.如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述催化反应的条件为:反应温度
140~160°C,搅拌速度 500~700rpm,反应时间 30~60min。
- 5.如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述催化反应的条件为:反应温度
160°C,搅拌速度 600rpm,反应时间 30min。
- 6.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述 5-氯甲基糠醛、聚甲基氢硅氧
烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.05~0.3g: 0.5~5mL: 3~0.1mL。
- 7.如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述 5-氯甲基糠醛、聚甲基氢硅氧
烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.1~0.3g: 1~2.5mL: 1.5~0.1mL。
- 8.如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述催化反应的条件为:所述 5-
氯甲基糠醛、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.2g: 2.1mL: 0.4mL。
- 9.如权利要求 1-8 任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂为 Pd/Al₂O₃。
- 10.如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述 5-氯甲基糠醛、Pd/Al₂O₃
催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水的比例为 0.072g: 0.005~0.07g:0.05~0.3g:
0.5~5mL: 3~0.1mL。
- 11.一种利用 5-氯甲基糠醛制备 2,5-己二酮的方法,其特征在于:
将 5-氯甲基糠醛、催化剂、聚甲基氢硅氧烷、四氢呋喃和水加入反应容器中,
反应温度 100~200°C,反应时间 5~300min,催化反应生成 2,5-己二酮。
- 12.如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述 5-氯甲基糠醛、聚甲基氢硅
氧烷、四氢呋喃和水的比例为 1g: 0.69~4.16g: 6.94~69.4mL: 41.7~1.39mL。
- 13.如权利要求 11 或 12 任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂为
Pd/Al₂O₃。

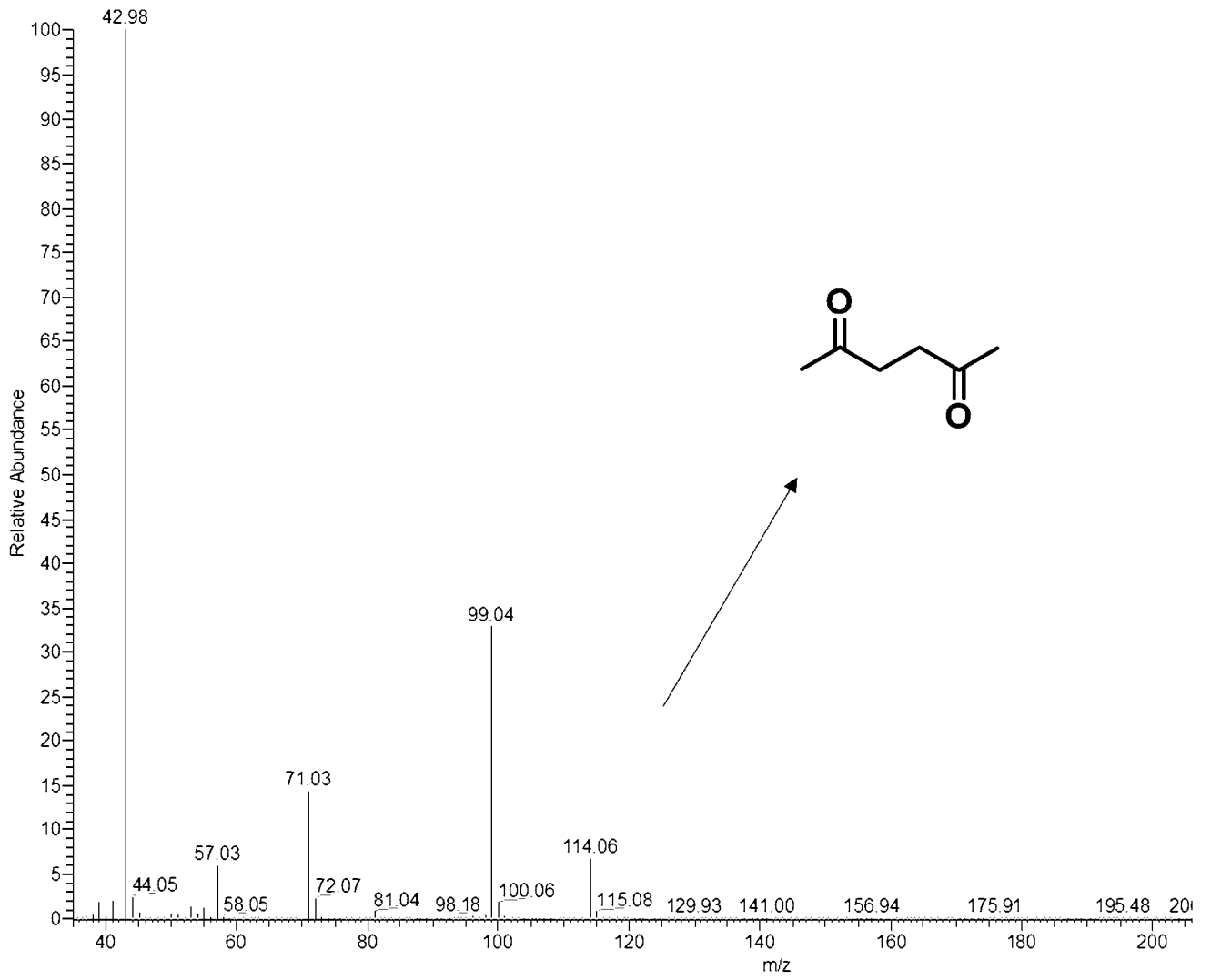


图1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/075110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C45/59(2006.01)i; C07C49/12(2006.01)i; B01J23/44(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) IPC: C07C45/-, C07C49/-, B01J23/-		
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, ENTXT, STN: 5-氯甲基糠醛, 2, 5-己二酮, 聚甲基氢硅氧烷, 5-chloromethylfurfural, 2, 5-hexanedione, polymethylhydrosiloxane		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115322083 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 November 2022 (2022-11-11) description, paragraphs 27-30	1-13
Y	CN 106861754 A (GUIZHOU UNIVERSITY) 20 June 2017 (2017-06-20) description, paragraph 8	1-13
PX	CN 116063164 A (XIAMEN UNIVERSITY) 05 May 2023 (2023-05-05) claims 1-10	1-13
A	WO 2022242730 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 24 November 2022 (2022-11-24) entire document	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 29 April 2024		Date of mailing of the international search report 07 May 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2024/075110

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115322083	A	11 November 2022	CN	115322083	B	23 February 2024
CN	106861754	A	20 June 2017	WO	2018157604	A1	07 September 2018
				US	2019152936	A1	23 May 2019
				US	10377728	B2	13 August 2019
				CN	106861754	B	12 February 2019
CN	116063164	A	05 May 2023	None			
WO	2022242730	A1	24 November 2022	TW	202302512	A	16 January 2023
				BR	112023024011	A2	06 February 2024
				KR	20240012489	A	29 January 2024
				EP	4342875	A1	27 March 2024
				CN	115368200	A	22 November 2022
				CN	115368228	A	22 November 2022
				IN	202347086341	A	12 January 2024

<p>A. 主题的分类</p> <p>C07C45/59(2006.01)i; C07C49/12(2006.01)i; B01J23/44(2006.01)i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: C07C45/-, C07C49/-, B01J23/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNTEXT, ENTXT, STN: 5-氯甲基糠醛, 2,5-己二酮, 聚甲基氢硅氧烷, 5-chloromethylfurfural, 2,5-hexanedione, polymethylhydrosiloxane</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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>Y</td> <td>CN 115322083 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2022年11月11日 (2022 - 11 - 11) 说明书第27-30段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106861754 A (贵州大学) 2017年6月20日 (2017 - 06 - 20) 说明书第8段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 116063164 A (厦门大学) 2023年5月5日 (2023 - 05 - 05) 权利要求1-10</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022242730 A1 (中国石油化工股份有限公司等) 2022年11月24日 (2022 - 11 - 24) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 115322083 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2022年11月11日 (2022 - 11 - 11) 说明书第27-30段	1-13	Y	CN 106861754 A (贵州大学) 2017年6月20日 (2017 - 06 - 20) 说明书第8段	1-13	PX	CN 116063164 A (厦门大学) 2023年5月5日 (2023 - 05 - 05) 权利要求1-10	1-13	A	WO 2022242730 A1 (中国石油化工股份有限公司等) 2022年11月24日 (2022 - 11 - 24) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 115322083 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2022年11月11日 (2022 - 11 - 11) 说明书第27-30段	1-13															
Y	CN 106861754 A (贵州大学) 2017年6月20日 (2017 - 06 - 20) 说明书第8段	1-13															
PX	CN 116063164 A (厦门大学) 2023年5月5日 (2023 - 05 - 05) 权利要求1-10	1-13															
A	WO 2022242730 A1 (中国石油化工股份有限公司等) 2022年11月24日 (2022 - 11 - 24) 全文	1-13															
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																
2024年4月29日	2024年5月7日																
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	凌辉																
	电话号码 (+86) 010-53962219																

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/075110

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	115322083	A	2022年11月11日	CN	115322083 B	2024年2月23日
CN	106861754	A	2017年6月20日	WO	2018157604 A1	2018年9月7日
				US	2019152936 A1	2019年5月23日
				US	10377728 B2	2019年8月13日
				CN	106861754 B	2019年2月12日
CN	116063164	A	2023年5月5日	无		
WO	202242730	A1	2022年11月24日	TW	202302512 A	2023年1月16日
				BR	112023024011 A2	2024年2月6日
				KR	20240012489 A	2024年1月29日
				EP	4342875 A1	2024年3月27日
				CN	115368200 A	2022年11月22日
				CN	115368228 A	2022年11月22日
				IN	202347086341 A	2024年1月12日