

(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 12 月 10 日 (10.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/244608 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/094511

(22) 国际申请日: 2020 年 6 月 5 日 (05.06.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910488504.5 2019年6月5日 (05.06.2019) CN

(71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号,
Shanghai 200433 (CN)。

(72) 发明人: 孔彪 (KONG, Biao); 中国上海市杨浦
区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 谢磊

(XIE, Lei); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号,
Shanghai 200433 (CN)。 李继超 (LI, Jichao); 中
国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433
(CN)。 曾洁 (ZENG, Jie); 中国上海市杨浦区邯
郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(74) 代理人: 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司
(FANG & ASSOCIATES); 中国北京市海淀区彩和
坊路 11 号 6 层 605 室, Beijing 100080 (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,

(54) Title: THIOPHENE ETHYNYL POLYMER CAPABLE OF ORDERED SUPERASSEMBLY WITH CARBON NANOTUBE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物及制备方法

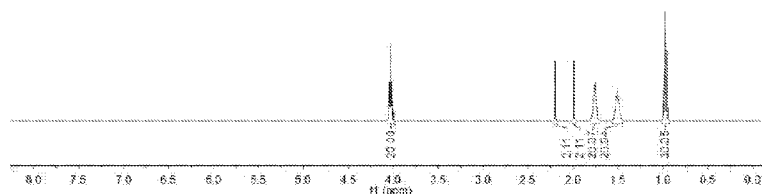
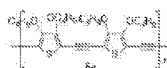


图 5

(57) Abstract: The present application belongs to the technical field of organic supramolecular materials, particularly relates to a thiophene ethynyl polymer capable of ordered superassembly with carbon nanotube and a preparation method therefor. The polymer of the present application comprises thiophene-2-ethyne as a backbone, and alkoxy groups containing carbon chains of different lengths as side chains. The preparation method comprises: subjecting 3,4-dihydroxythiophene as a starting material to an etherification reaction followed by a bromination reaction to obtain 2,5-dibromo-3,4-dialkoxythiophene; reacting 2,5-dibromo-3,4-dialkoxythiophene with trimethylsilylacetylene to obtain bistrimethylsilylthiophene as an intermediate; removing the TMS protecting group from bistrimethylsi-



WO 2020/244608 A1

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, 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))。

lylthiophene to obtain a thiophene intermediate having an ethynyl group at both ends thereof, and subjecting the intermediate to a Sonogashira cross-coupling reaction with 2,5-dibromo-3,4-dialkoxythiophene to obtain the thiophene ethynyl polymer. The thiophene ethynyl polymer of the present application can form a superassembly system with carbon nanotube in which the backbone thereof undergoes π - π adsorption and the side chains thereof undergo intertwining. The resulting complex has good stability and favorable application prospects.

(57) 摘要: 本发明属于有机超分子材料技术领域, 具体为一种可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物及其制备方法。本发明聚合物的主链为噻吩-2-乙炔、侧链为含有不同长度碳链的烷氧基。其制备方法为: 以3,4-二羟基噻吩为起始原料, 经醚化反应, 再经溴化反应得到2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩; 再与三甲基硅基乙炔反应得到双三甲基硅基噻吩中间体; 再脱除TMS保护基后得到双端炔噻吩中间体, 再与2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩发生Sonogashira交叉偶联反应得到噻吩乙炔基聚合物。本发明的噻吩乙炔基聚合物与碳纳米管之间可形成主链 π - π 吸附、侧链缠绕的超组装体系, 形成的复合物具有良好的稳定性, 具有良好的应用前景。

可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物及制备方法

本申请要求于 2019 年 6 月 5 日提交中国专利局、申请号为 201910488504.5、发明名称为“可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物及制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于有机超分子材料技术领域，具体涉及一种可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物及制备方法。

背景技术

自组装 (self-assembly)，是指基本结构单元 (分子，纳米材料，微米或更大尺度的物质) 自发形成有序结构的一种技术。在自组装的过程中，基本结构单元在基于非共价键的相互作用下自发的组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何外观的结构。

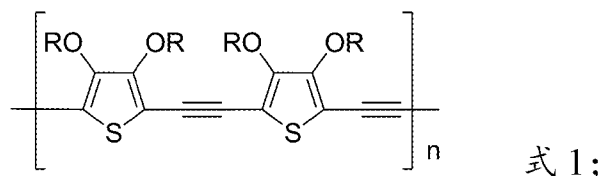
碳纳米管是一种以六边形结构为主要连接基团的一维纳米材料，表面具有丰富的 π 电子，具有优异的力学、电学和化学性能，是广泛应用于制备军事、民用方面质轻高强的复合材料。碳纳米管有单壁和多壁，碳纳米管尺寸范围分布比较大，常见的直径在 2~100 nm，长度在 10~200 μm 。由于管壁之间存在较强的范德华力，碳纳米管常呈团聚、缠绕或打结状态。同时，碳纳米管的化学结构十分稳定，这也使其在与复合物本体复合时界面结合并不牢固，从而限制了复合材料的优异性能的发挥，也制约了碳纳米管的工业使用。

发明内容

为了克服现有碳纳米管易团聚、难分散的缺陷，本发明提供一种稳定性好、可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物及其制备方法。

本发明提供的可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物，是以噻吩-2-乙炔为主链的、以烷氧基为侧链的高分子聚合物，该聚合物可与不同尺寸的碳纳米管之间可通过主链 π - π 吸附、侧链缠绕形成超分子自组装体系，该超组装体系形成的噻吩乙炔基聚合物/碳纳米管复合物具有良好的稳定性，在复合材料中具有良好的应用前景。

本发明提供的可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物,其结构通式如式 1 所示:



其中, n 为大于零的自然数, R 基团为 C_4H_9 或 C_6H_{13} 。

本发明还提供上述可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物的制备方法, 具体步骤为:

(1) 以 3,4-二羟基噻吩为原料, 在碱性条件下制得 3,4-二烷氧基噻吩, 再经溴代反应, 制得 2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩;

(2) 将上述的 2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩与三甲基硅基乙炔反应, 得到双三甲基硅基噻吩中间体, 双三甲基硅基噻吩中间体脱除 TMS 后得到双端炔噻吩中间体;

(3) 将双端炔噻吩中间体与 2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩发生 Sonogashira 交叉偶联反应, 生成的产物即为噻吩乙炔基聚合物。

在一些实施例中, 所述 Sonogashira 交叉偶联反应的具体步骤为: 在氮气保护下, 将 2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩、双端炔噻吩中间体、 CuI 、四三苯基膦钯、三苯基膦加入反应瓶中, 再加入甲苯、三乙胺。氮气置换后, 于高温下 ($65\sim 75^{\circ}C$ (优选 $70^{\circ}C$)) 下反应、再经萃取、干燥、浓缩处理得到黄色粘液, 再经甲醇/四氢呋喃反复沉淀法得到黄色固体粉末。

在一些实施例中, 所述 3,4-二烷氧基噻吩为 3,4-二丁氧基噻吩或 3,4-二己氧基噻吩。

在一些实施例中, 所述 3,4-二烷氧基噻吩与溴的摩尔比为 1: (2.1~2.5)。

本发明还提供任一上述方法合成的可与碳纳米管有序超组装的噻吩乙炔基聚合物。

本发明还提供一种碳纳米管超分子自组装体系, 所述自组装体系中的功能物质为任一上述的噻吩乙炔基聚合物。

本发明还提供了任一上述噻吩乙炔基聚合物或碳纳米管超分子自组

装体系在制备碳纳米管复合材料中的应用。

本发明的有益效果

(1) 本发明所提供的噻吩乙炔基聚合物与碳纳米管之间发生主链吸附、侧链缠绕作用, 通过 π - π 作用, 在不破坏碳纳米管的前提下, 实现对碳纳米管的超分子自组装, 从而实现了碳纳米管的分散。

(2) 为了保证碳纳米管的本征特性, 在不破坏碳纳米管表面结构的前提下增进碳纳米管的分散性, 本发明提供了一种基于噻吩乙炔的高分子聚合物, 该聚合物在常规有机溶剂的作用下, 能有效地分散碳纳米管, 从而可推动碳纳米管在复合材料中的应用, 在仪器设备、医疗器械领域具有较大应用潜力。

(3) 本发明的合成方法简单, 易操作, 工艺参数便于控制, 原料及仪器设备成本低廉。

说明书附图

图 1 是 3,4-二烷氧基噻吩 2a 的核磁共振谱图;

图 2 是 2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩 3a 的核磁共振谱图;

图 3 是双三甲基硅基噻吩中间体 4a 的核磁共振谱图;

图 4 是双端炔噻吩中间体 5a 的核磁共振谱图;

图 5 是噻吩乙炔基聚合物 6a 的核磁共振谱图。

具体实施方式

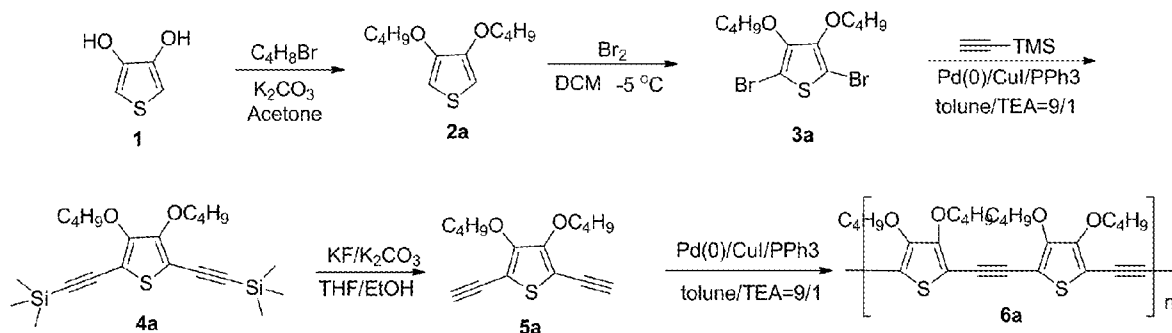
应该指出, 以下详细说明都是例示性的, 旨在对本申请提供进一步的说明。说明书附图用来提供对本申请的进一步理解, 本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请, 并不构成对本申请的不当限定。

除非另有指明, 本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

实施例 1

噻吩乙炔基高分子聚合物 6a 的制备流程如式 A 所示:

— 4 —



式 A。

中间体 2a~5a 的合成参照 Chem. Eur. J. 2011, 17, 1473-1484.报道的步骤进行。

5 中间体 2a 为无色液体。 ^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.34 (s, 2H), 4.02 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 1.81 – 1.69 (m, 4H), 1.58 – 1.46 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H).

10 中间体 3a 为白色固体。 ^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.08 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 1.79 – 1.69 (m, 4H), 1.58 – 1.49 (m, 4H), 0.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H).

中间体 4a, 白色固体。 ^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.09 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 1.77 – 1.67 (m, 4H), 1.49 – 1.39 (m, 4H), 0.95 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 0.25 (s, 18H).

15 中间体 5a, 白色固体。 ^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.07 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 3.32 (s, 2H), 1.79 – 1.72 (m, 4H), 1.57 – 1.47 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H).

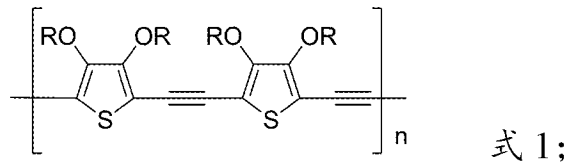
20 聚合物 6a: 在氮气保护下, 向干燥的 250 mL 三口烧瓶中加入中间体 3a (3.84 g, 10 mmol), 中间体 5a (2.76 g, 10 mmol), 加入 CuI (0.19 g, 1mmol), 四三苯基磷钯 (0.24 g, 0.2 mmol) 三苯基磷 (0.13 g, 0.5 mmol), 再加入干燥甲苯 100 mL, 三乙胺 20 mL, 氮气置换三次后于 70°C 下反应 24 小时, 待反应体系降至室温后, 再经萃取、干燥、旋蒸浓缩, 得到黄色粘液, 再经甲醇/四氢呋喃重结晶得到黄绿色固体粉末 4.4 g。 ^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.03 (ddt, $J = 9.1, 6.3, 3.4$ Hz, 20H), 2.20 (s,

—5—

2H), 1.99 (s, 2H), 1.79-1.73 (m, 20H), 1.55-1.49 (m, 20H), 0.99-0.94 (m, 30H)。

权 利 要 求

1.一种可与碳纳米管有序超组装体系的噻吩乙炔基聚合物,结构通式如式1所示:



其中, n 为大于零的自然数, R 基团为 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 。

2.一种如权利要求1所述的噻吩乙炔基聚合物制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 3,4-二羟基噻吩为原料,在碱性条件下制得3,4-二烷氧基噻吩,再经溴代反应,制得2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩;所述3,4-二烷氧基噻吩的烷氧基为 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 或 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$;

(2) 将所述2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩与三甲基硅基乙炔反应,得到双三甲基硅基噻吩中间体,所述双三甲基硅基噻吩中间体脱除TMS后得到双端炔噻吩中间体;

(3) 将所述双端炔噻吩中间体与2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩发生Sonogashira交叉偶联反应,生成的产物即为噻吩乙炔基聚合物。

3.如权利要求2的制备方法,其特征在于,所述Sonogashira交叉偶联反应的具体步骤为:在氮气保护下,将双端炔噻吩中间体、2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩、 CuI 、四三苯基膦钯、三苯基膦加入反应瓶中,再加入甲苯、三乙胺;氮气置换后,于高温下反应、冷却、萃取、干燥、浓缩,得到黄色粘液,再经甲醇/四氢呋喃沉淀法得到黄色固体粉末。

4.如权利要求3的制备方法,其特征在于,所述双端炔噻吩中间体、2,5-二溴-3,4-二烷氧基噻吩、 CuI 、四三苯基膦钯和三苯基膦的摩尔比为10:10:1:0.2:0.5。

5.如权利要求3的制备方法,其特征在于,所述3,4-二烷氧基噻吩为3,4-二丁氧基噻吩或3,4-二己氧基噻吩。

6.如权利要求2的制备方法,其特征在于,所述溴代反应为3,4-二烷氧基噻吩与溴水反应,所述3,4-二烷氧基噻吩与溴水的摩尔比为1:

(2.0~2.5)。

7.如权利要求3的制备方法，其特征在于，所述高温下反应的温度为60~75℃。

8.一种碳纳米管超分子自组装体系，其功能物质为权利要求1所述的噻吩乙炔基聚合物中的任意一种或权利要求2~7任意一项制备方法制备得到的噻吩乙炔基聚合物任意一种。

9.如权利要求1所述的噻吩乙炔基聚合物或权利要求2~7任意一项制备方法制备得到的噻吩乙炔基聚合物、如权利要求8所述的碳纳米管超分子自组装体系在复合材料中的应用。

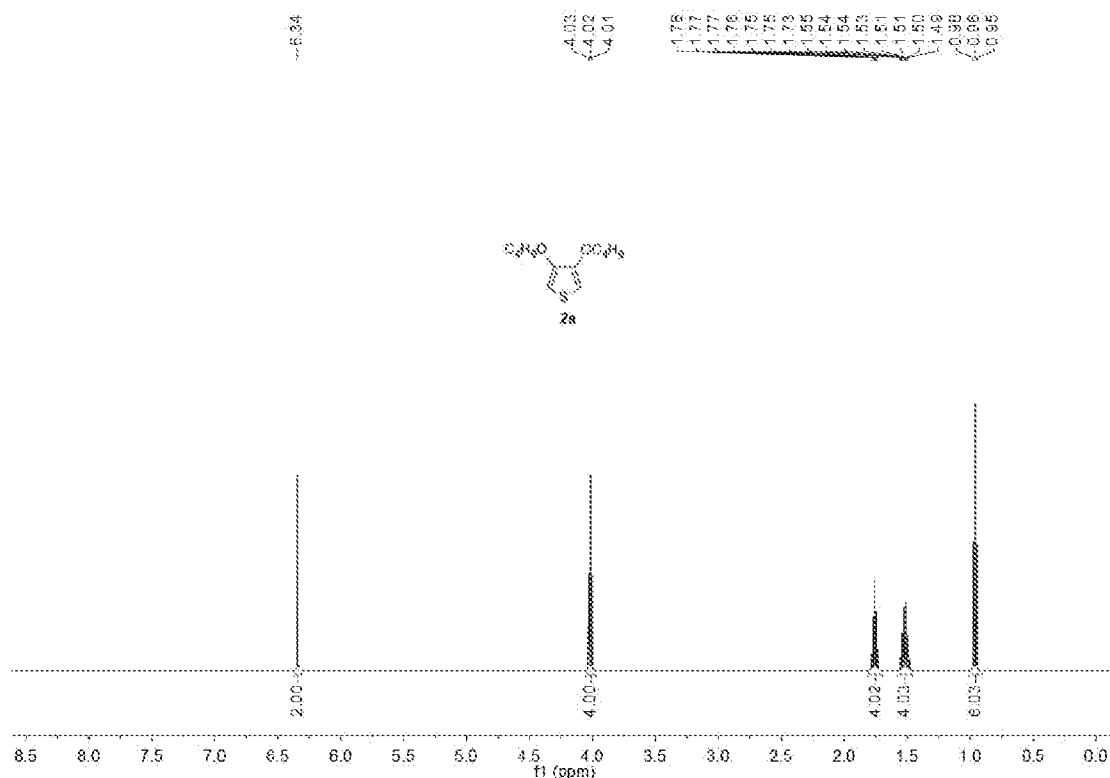


图 1

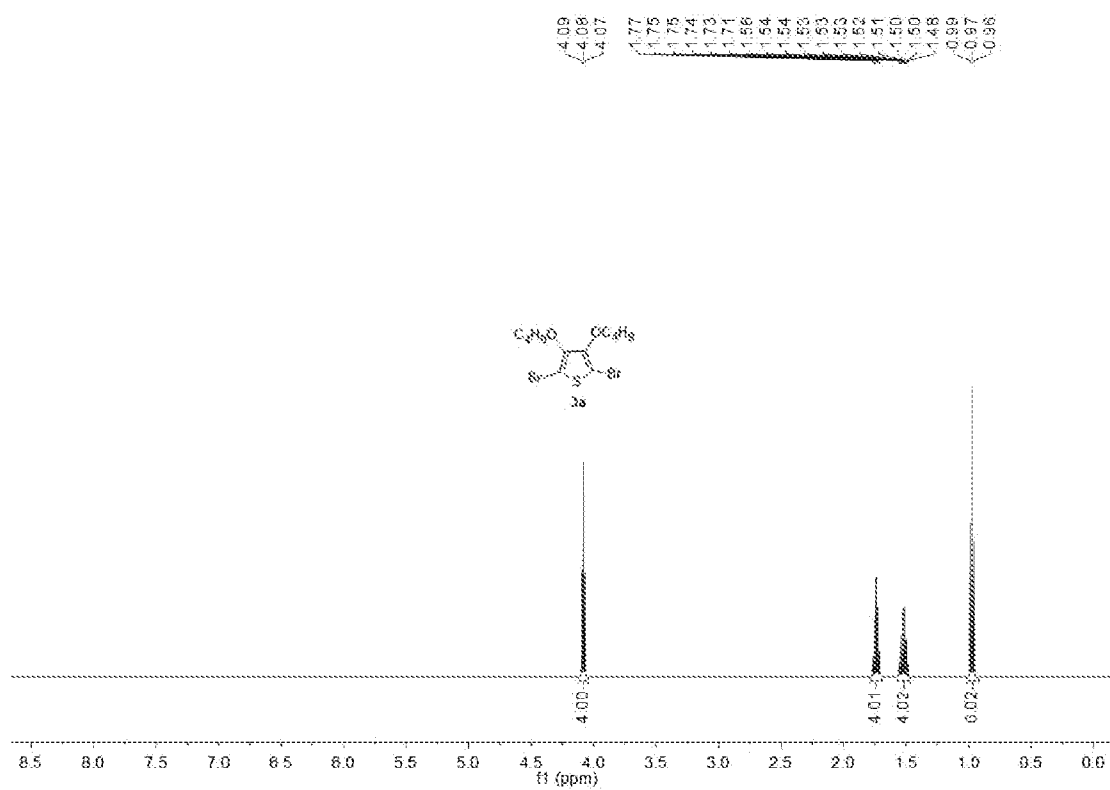


图 2

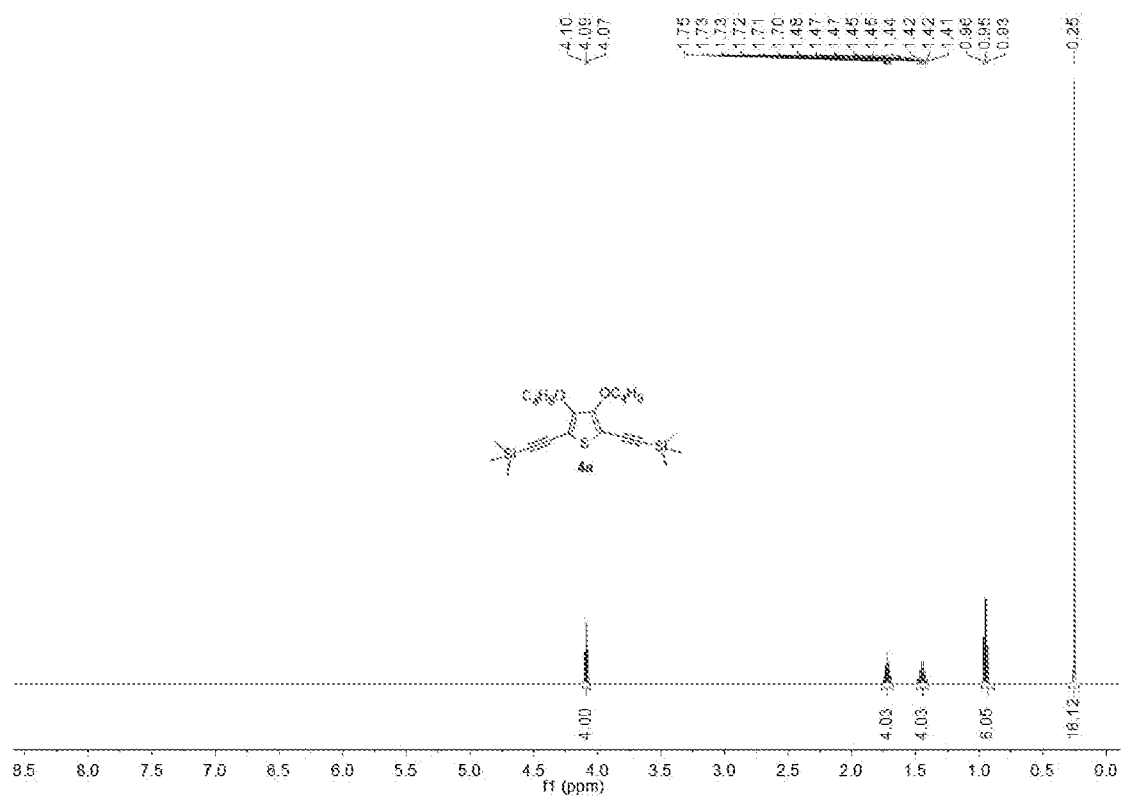


图 3

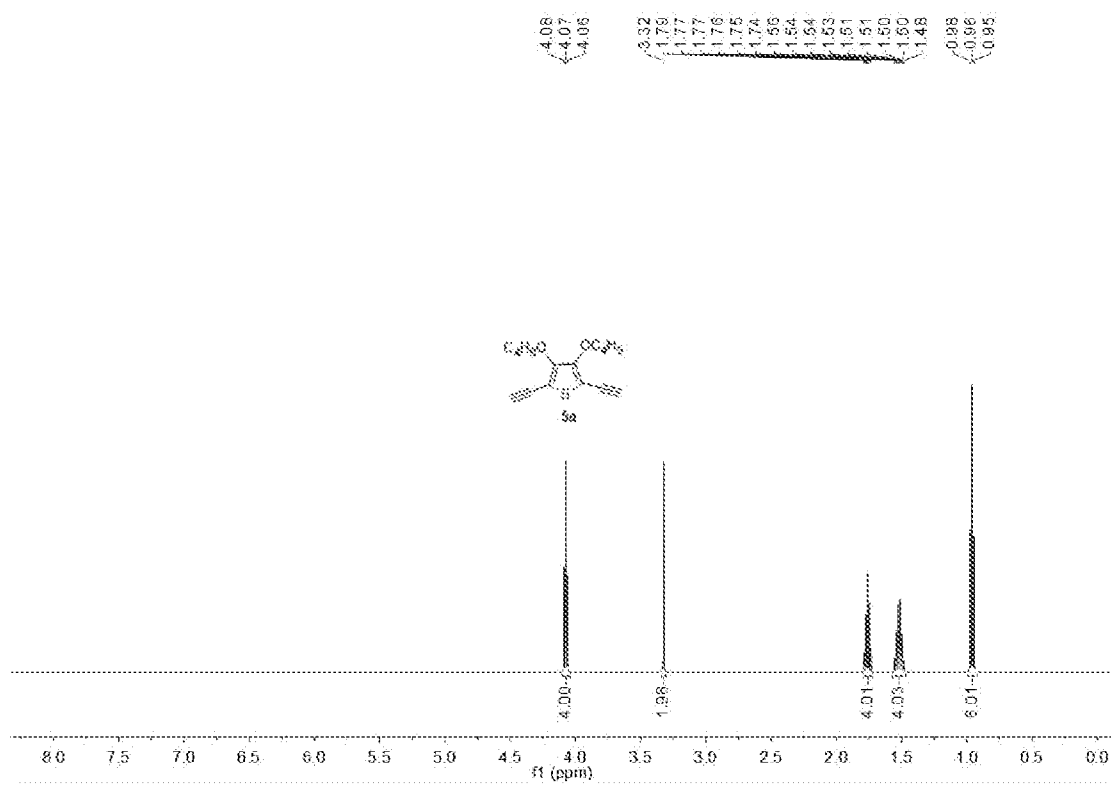


图 4

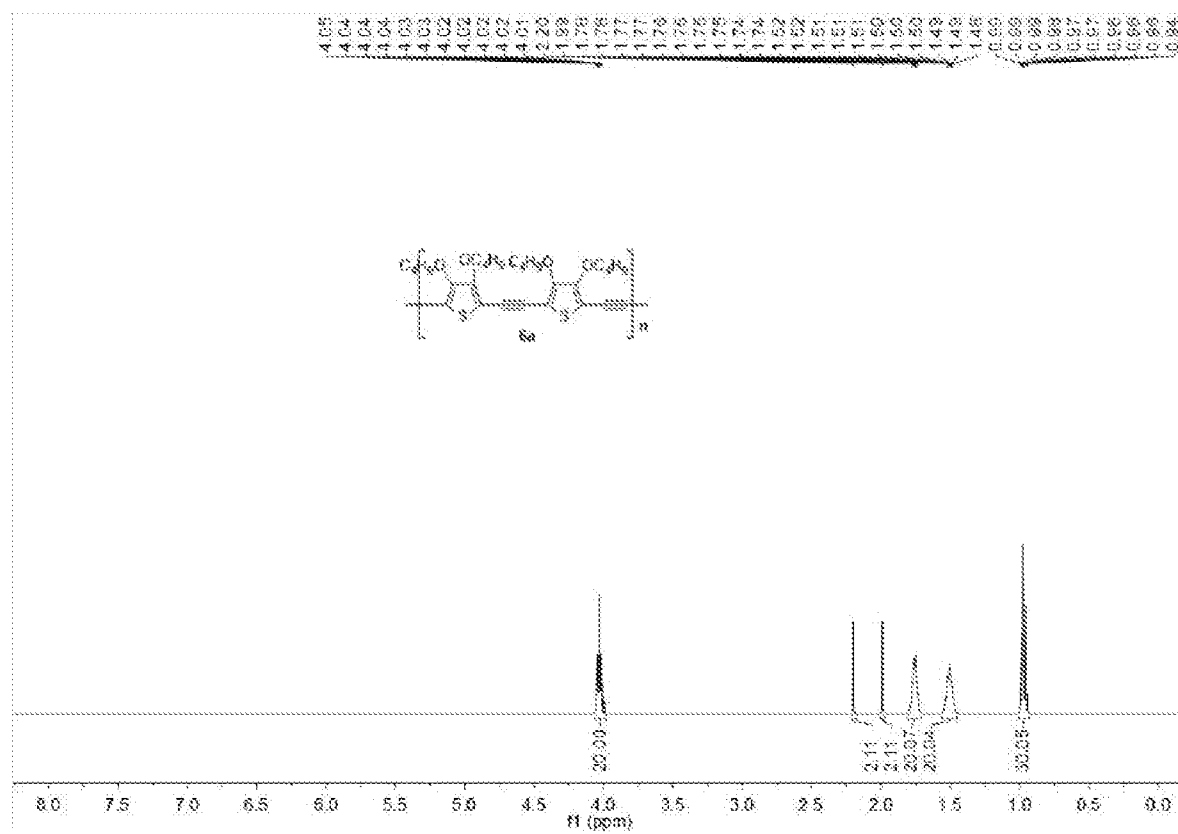


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/094511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12(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)

C08G, C08L, C08K, C08G61, C08L65, C08K3

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)

STN, CNPAT, WPI, EPODOC: 式1结构, 2375692-31-0, 173291-49-1, 噻吩, 聚噻吩, 炔, 炔基化, 硅基, 烷氧基, 溴化, 溴代, 碳纳米管, 偶联, 偶合, +thiophene+, polyacetylene, +acetylenyl+, +alkoxy+, +butoxy+, +hexyloxy+, polythiophene, +alkyl+, sonogashira, coupl+, carbon nanotube, +dibro+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110194831 A (FUDAN UNIVERSITY) 03 September 2019 (2019-09-03) claims 1-7, description paragraphs [0006]-[0013], embodiment 1	1-9
A	CN 102161816 A (TONGJI UNIVERSITY) 24 August 2011 (2011-08-24) entire document	1-9
A	CN 105713184 A (JOURNAL OF QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 29 June 2016 (2016-06-29) entire document	1-9
A	CN 102432982 A (TONGJI UNIVERSITY) 02 May 2012 (2012-05-02) entire document	1-9
A	JP 2010031157 A (UNIV TSUKUBA) 12 February 2010 (2010-02-12) entire document	1-9
A	Yigit et al. "Substituent effect on supercapacitive performances of conducting" <i>Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry</i> , Vol. 56, No. 5, 31 December 2020 (2020-12-31), pp. 480-495	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

01 August 2020

Date of mailing of the international search report

13 August 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (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/CN2020/094511

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110194831	A	03 September 2019	None			
CN	102161816	A	24 August 2011	CN	102161816	B	05 December 2012
CN	105713184	A	29 June 2016	CN	105713184	B	06 April 2018
CN	102432982	A	02 May 2012	CN	102432982	B	01 May 2013
JP	2010031157	A	12 February 2010	JP	5219672	B2	26 June 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/094511

A. 主题的分类

C08G 61/12 (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)

C08G, C08L, C08K, C08G61, C08L65, C08K3

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))

STN, CNPAT, WPI, EP0DOC: 式1结构, 2375692-31-0, 173291-49-1, 噻吩, 聚噻吩, 炔, 炔基化, 硅基, 烷氧基, 溴化, 溴代, 碳纳米管, 偶联, 偶合, +thiophene+, polyacetylene, +acetylenyl+, +alkoxy+, +butoxy+, +hexyloxy+, polythiophene, +alkyl+, sonogashira, coupl+, carbon nanotube, +dibro+

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
PX	CN 110194831 A (复旦大学) 2019年 9月 3日 (2019 - 09 - 03) 权利要求1-7, 说明书第[0006]-[0013]段, 实施例1	1-9
A	CN 102161816 A (同济大学) 2011年 8月 24日 (2011 - 08 - 24) 全文	1-9
A	CN 105713184 A (齐鲁工业大学) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 全文	1-9
A	CN 102432982 A (同济大学) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 全文	1-9
A	JP 2010031157 A (UNIV TSUKUBA) 2010年 2月 12日 (2010 - 02 - 12) 全文	1-9
A	Yigit等. "Substituent effect on supercapacitive performances of conducting" Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 第56卷, 第5期, 2020年 12月 31日 (2020 - 12 - 31), 第480-495页	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

2020年 8月 1日

国际检索报告邮寄日期

2020年 8月 13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

陈辉

电话号码 62084415

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/094511

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	110194831	A	2019年 9月 3日	无	
CN	102161816	A	2011年 8月 24日	CN	102161816 B 2012年 12月 5日
CN	105713184	A	2016年 6月 29日	CN	105713184 B 2018年 4月 6日
CN	102432982	A	2012年 5月 2日	CN	102432982 B 2013年 5月 1日
JP	2010031157	A	2010年 2月 12日	JP	5219672 B2 2013年 6月 26日