

(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
2018 年 1 月 4 日 (04.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/001131 A1

(51) 国际专利分类号:
H05K 5/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/088947

(22) 国际申请日: 2017 年 6 月 19 日 (19.06.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610505430.8 2016 年 6 月 30 日 (30.06.2016) CN

(71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: 孙剑 (SUN, Jian); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。陈梁 (CHEN, Liang); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。赵桂网 (ZHAO, Guiwang); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。朱帅 (ZHU, Shuai); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。江向荣 (JIANG, Xiangrong); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼 301 室, Beijing 100084 (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: HOUSING AND METHOD FOR FABRICATION THEREOF AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 壳体及其制备方法和应用

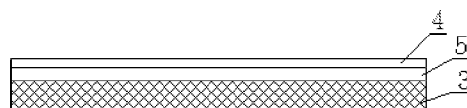


图 6

(57) Abstract: The present disclosure relates to the field of electronic communications; disclosed are a housing and method for fabrication thereof and application thereof. The housing comprises a metal anodic oxide layer (5) and a resin film layer (3) attached to a first surface of said metal anodic oxide layer (5); the metal anodic oxide layer (5) and said resin film layer (3) are an integral structure; the fabrication method comprises: performing anodic oxidation on a metal base material (1), then injection molding and etching.

(57) 摘要: 本公开涉及电子通信领域, 公开了一种壳体及其制备方法和应用。该壳体包括金属阳极氧化物层 (5) 和附着于该金属阳极氧化物层 (5) 的第一表面上的树脂膜层 (3), 所述金属阳极氧化物层 (5) 与所述树脂膜层 (3) 为一体结构; 制备方法包括: 将金属基材 (1) 进行阳极氧化处理, 然后依次进行注塑和蚀刻。



WO 2018/001131 A1

壳体及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

- 5 本申请主张在 2016 年 6 月 30 日在中国提交的中国专利申请号 No. 201610505430.8 的优先权，其全部内容通过引用包含于此。

技术领域

- 10 本公开涉及电子通信领域，具体地，涉及壳体、壳体的制备方法、由该方法制备的壳体和壳体作为电子产品外壳的应用。

背景技术

- 15 为了满足通信功能需求，目前市场上大多数手机的外壳设计都是采用能够被无线射频穿透的非金属材料，例如，塑料、玻璃和陶瓷等。然而，金属从古到今都是人们喜爱的外观材料，因其漂亮的外观效果越来越多地被设计用于手机的外壳上，但是金属是一种不能被无线射频穿透的材料。为了同时满足消费者的外观需求和通信需求，现有技术通常把金属和塑料连接在一起同时用于外壳设计。但是，因为金属和塑料的外观效果不一样，导致手机外壳整体视觉效果不一致、不连续。

20 发明内容

 本公开的目的是克服现有技术中电子产品外壳整体视觉效果不一致、不连续的缺陷，提供壳体及其制备方法和应用。

- 25 为了实现上述目的，本公开提供了一种壳体，其中，该壳体包括金属阳极氧化物层和附着于该金属阳极氧化物层的第一表面上的树脂膜层，所述金属阳极氧化物层与所述树脂膜层为一体结构。

 本公开还提供了一种壳体的制备方法，该方法包括：

 提供金属基材，将所述金属基材进行阳极氧化处理，得到表面具有金属阳极氧化物的基体；

 在所述基体的第一表面上形成树脂膜层，得到第一复合体；

- 30 将所述第一复合体进行碱性蚀刻，以去除所述基体上未形成树脂膜层的表面上的金属

阳极氧化物，得到第二复合体，所述第二复合体包括金属基材、金属阳极氧化物层和树脂膜层；

将所述第二复合体进行酸性蚀刻，以去除所述基体中的金属基材。

本公开还提供了本公开所述的方法制备的壳体。

5 本公开还提供了本公开所述的壳体作为电子产品外壳的应用。

本公开提供的所述壳体的外观整洁、光滑、平整一致，并且，金属阳极氧化物层能够表现出金属感的视觉效果，从而满足消费者对于外观效果的需求。而且，金属阳极氧化物层和树脂膜层均为非金属材质，均能够被无线射频穿透，因而将本公开所述的壳体用作电子产品外壳特别是通讯设备的外壳（如手机外壳）时，该壳体不会妨碍通信功能。

10 另外，本公开所述的壳体可以通过注塑的方式将金属阳极氧化物层与树脂膜层一起成型，这样更便于实现电子产品外壳的结构设计，并解决外观效果不一致的问题。

本公开的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

15 附图是用来提供对本公开的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本公开，但并不构成对本公开的限制。在附图中：

图 1 是经过前处理的金属基材的截面示意图；

图 2 是经过阳极氧化处理的基体的截面示意图；

图 3 是完成注塑成型的第一复合体的截面示意图；

20 图 4 是去除未形成树脂膜层的基体表面上的金属阳极氧化物的第二复合体的截面示意图；

图 5 是去除金属基材的壳体的截面示意图；

图 6 是染色后的壳体的截面示意图。

25 附图标记说明

1 金属基材；

2 金属阳极氧化物；

3 树脂膜层；

4 染料层；

5 金属阳极氧化物层。

30 具体实施方式

以下对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开，并不用于限制本公开。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本公开提供了一种壳体，如图 5 所示，其中，该壳体包括金属阳极氧化物层 5 和附着于该金属阳极氧化物层 5 的第一表面上的树脂膜层 3，所述金属阳极氧化物层 5 与所述树脂膜层 3 为一体结构。

在本公开中，术语“一体结构”是指金属阳极氧化物层 5 和树脂膜层 3 是紧密地、无间隙地结合在一起，从外观上没有表现出不一致。

特别地，所述金属阳极氧化物层 5 由铝或铝合金经过阳极氧化形成。所述铝合金是指以铝作为基础元素加入其它元素形成的合金，可以为常见的各种铝合金。

根据本公开的一个具体实施方式，所述金属阳极氧化物层 5 具有双层孔洞结构，该双层孔洞结构包括具有大孔结构的内层和具有小孔结构的外层，其中，所述树脂膜层 3 与所述具有大孔结构的内层结合在一起。所述大孔与所述小孔可以用于容纳树脂组合物，从而将所述树脂膜层 3 锚定在金属阳极氧化物层 5 表面，使得二者能够实现紧密、无间隙地结合在一起。在本公开中，“大孔”和“小孔”是相对于的概念，主要为了说明所述金属阳极氧化物层 5 中的不同部位分布有尺寸不一致的孔结构。

本公开中，对所述金属阳极氧化物层 5 中的大孔和小孔的尺寸没有特别的限定，可以为本领域中常规的选择。但是，为了进一步提高所述树脂膜层 3 与所述金属阳极氧化物层 5 之间的结合强度，并且不对所述金属阳极氧化物层 5 本身的强度产生不利影响，可选地，所述大孔的孔径为 200-2000nm，特别为 500-1800nm，例如 1000-1500nm；所述小孔的孔径为 10-100nm，特别为 20-70nm，例如 30-60nm。

本公开中，对所述金属阳极氧化物层 5 的厚度没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。但是，为了优化孔洞结构的空間，使所述树脂膜层 3 与所述金属阳极氧化物层 5 之间具有更高的结合力，可选地，所述金属阳极氧化物层 5 的厚度为 5-90 μm ，特别为 10-70 μm ，例如 12-45 μm 。

本公开中，对所述树脂膜层 3 的组分没有特别的限定，只要能使所述树脂膜层 3 耐酸碱，并使所述树脂膜层 3 与所述金属阳极氧化物层 5 之间具有较高的结合力即可。可选地，

所述树脂膜层 3 由含有热塑性树脂以及任选的填料的树脂组合物形成。

本公开中，对所述树脂组合物中热塑性树脂的含量和填料的含量没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。可选地，所述树脂组合物含有 50-99 重量%的热塑性树脂和 1-50 重量%的填料，特别地，所述树脂组合物含有 60-75 重量%的热塑性树脂和 25-40 重量%的填料。

5 本公开中，对所述热塑性树脂的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。可选地，所述热塑性树脂为聚苯硫醚、聚苯醚和聚酰胺中的至少一种，特别为聚苯硫醚。

本公开中，对所述填料的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。可选地，所述填料为纤维填料和/或粉末填料。

10 本公开中，对所述纤维填料的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。可选地，所述纤维填料为玻璃纤维、碳纤维和聚酰胺纤维中的至少一种，特别为玻璃纤维。

本公开中，对所述粉末填料的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。可选地，所述粉末填料为二氧化硅、滑石粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、玻璃和高岭土中的至少一种，特别为二氧化硅、滑石粉、氢氧化铝和氢氧化镁中的至少一种。

15 本公开中，对所述树脂膜层 3 的厚度没有特别的限定，可以根据具体的使用要求进行选择，可选地，所述树脂膜层 3 的厚度为 0.1-10mm，特别为 0.2-8mm，特别为 0.4-5mm。本公开中，所述树脂膜层 3 的厚度是指金属阳极氧化物层 5 的上表面至所述树脂膜层 3 的上表面之间的垂直距离。

20 为了使所述壳体的外观效果更佳，如图 6 所示，所述壳体还可以包括染色层 4，所述染色层 4 形成于所述金属阳极氧化物层 5 的第二表面上，与所述树脂膜层 3 相对。本公开中，对所述染色层 4 的颜色没有特别的限定，可以根据需要及外观效果进行选择，例如可以为银色、白色或金色。

本公开还提供了一种壳体的制备方法，该方法包括：

提供金属基材 1，将所述金属基材 1 进行阳极氧化处理，得到表面具有金属阳极氧化物 2 的基体；

25 在所述基体的第一表面上形成树脂膜层 3，得到第一复合体；

将所述第一复合体进行碱性蚀刻，以去除所述基体上未形成树脂膜层 3 的表面的金属阳极氧化物 2，得到第二复合体，所述第二复合体包括金属基材 1、金属阳极氧化物层 5 和树脂膜层 3；

将所述第二复合体进行酸性蚀刻，以去除所述基体中的金属基材 1。

30 本公开中，对所述阳极氧化处理的实施方式没有特别的限定，可以采用本领域常规的

方式对所述金属基材 1 进行阳极氧化处理从而得到表面具有金属阳极氧化物 2 的基体。具体地,可以在阳极氧化处理的条件下,将金属基材 1 置于电解液中,以所述金属基材 1 为阳极,以不与电解液反应的导电材料为阴极,使阴极和阳极分别与电源的正极和负极电连接,通电后,进行阳极氧化处理,从而在所述金属基材 1 的表面上形成金属阳极氧化物 2,如图 2 所示。

本公开中,对所述电解液中的电解质的选择没有特别的限定,可以为本领域常规的选择,例如可以为硫酸、草酸、铬酸、磷酸盐、硅酸盐和铝酸盐中的至少一种,特别为硫酸和/或草酸。所述磷酸盐、硅酸盐和铝酸盐中的阳离子可以各自为碱金属离子和/或碱土金属离子,如钠离子。

本公开中,对所述阳极氧化处理的条件没有特别的限定,可以根据预期的金属阳极氧化物 2 的厚度进行选择。可选地,所述阳极氧化处理的条件包括:阳极电压为 1-200V,特别为 10-60V;温度为 0-60℃,特别为 10-30℃;时间为 1-180min,特别为 30-90min;电解液的浓度为 10-200g/L,特别为 120-180 g/L。

经过阳极氧化处理后的金属基材 1 表面上形成金属阳极氧化物 2,所述金属阳极氧化物 2 具有孔径为 10-100nm 的小孔,特别为 20-70nm,例如 30-60nm。根据本公开的一种特别实施方式,为了使后续形成的树脂膜层 3 与所述金属阳极氧化物层 5 牢固结合,在所述阳极氧化处理之后并且在形成树脂膜层 3 之前对经过阳极氧化处理的基体的表面进行扩孔。

本公开中,所述扩孔的条件使得所述金属阳极氧化物 2 的表面形成孔径为 200-2000nm 的大孔,特别为 500-1800 nm,例如 1000-1500nm。

本公开中,所述扩孔的过程在扩孔剂中进行,本公开对所述扩孔剂的浓度没有特别的限定,可以为本领域常规的选择,可选地,所述扩孔剂的浓度为 0.1-40g/L,特别为 10-20g/L。

本公开对所述扩孔剂的选择没有特别的限定,只要能达到本公开的扩孔目的即可。可选地,所述扩孔剂为碳酸钠水溶液、碳酸氢钠水溶液、氢氧化钠水溶液、碳酸钾水溶液、碳酸氢钾水溶液、氢氧化钾水溶液、磷酸氢钠水溶液、磷酸氢钾水溶液、磷酸二氢钠水溶液、磷酸二氢钾水溶液、氢氧化钠-磷酸氢钠水溶液、氢氧化钾-磷酸氢钾水溶液、氨水溶液、胍水溶液、胍衍生物水溶液、水溶性胺系化合物水溶液、铵-氯化铵水溶液、磷酸钠-磷酸氢钠水溶液和磷酸钾-磷酸氢钾水溶液中的至少一种;特别为磷酸二氢钠水溶液、磷酸二氢钾水溶液、氢氧化钠-磷酸氢钠水溶液和氢氧化钾-磷酸氢钾水溶液中的至少一种;例如为磷酸二氢钠水溶液。

本公开中,所述的提供金属基材 1 的方法可以为:将金属放入抛光机内研磨,后用无

水乙醇清洗，然后将金属浸渍在 40-60g/L 的氢氧化钠水溶液中，1-5min 后取出金属，用去离子水冲洗，得到具有干净和平整的表面的金属基材 1，如图 1 所示。所述金属可以为铝或铝合金。

本公开中，形成所述树脂膜层 3 的方式包括：采用树脂组合物进行注塑。树脂组合物填充到所述金属阳极氧化物 2 的孔中，并在所述金属阳极氧化物 2 的表面形成一层与所述金属阳极氧化物 2 牢固结合的树脂膜层 3，得到第一复合体，如图 3 所示。

本公开中，对所述树脂组合物的组成没有特别的限定，只要能使所述树脂膜层 3 耐酸碱，并使所述树脂膜层 3 与所述金属阳极氧化物 2 之间具有较高的结合力即可。可选地，所述树脂组合物含有 50-99 重量%的热塑性树脂和 1-50 重量%的填料，特别地，所述树脂组合物含有 60-75 重量%的热塑性树脂和 25-40 重量%的填料。

本公开中，对所述热塑性树脂的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择，例如可以为聚苯硫醚、聚苯醚和聚酰胺中的至少一种。

本公开中，对所述填料的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择，例如可以为纤维填料和/或粉末填料。

本公开中，对所述纤维填料的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择，例如可以为玻璃纤维、碳纤维和聚酰胺纤维中的至少一种。

本公开中，对所述粉末填料的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择，例如可以为二氧化硅、滑石粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、玻璃和高岭土中的至少一种。

本公开中，所述的碱性蚀刻是为了去除基体表面上未形成树脂膜层 3 的金属阳极氧化物 2。具体地，将第一复合体放入蚀刻液 A 中进行碱性蚀刻，碱性蚀刻完成后取出，获得包括金属基材 1、金属阳极氧化物层 5 和树脂膜层 3 的第二复合体，并用去离子水冲洗，得到的第二复合体如图 4 所示。

本公开中，对所述碱性蚀刻所用的蚀刻液 A 的浓度没有特别的限定，只要能去除基体表面上未形成树脂膜层 3 的金属阳极氧化物 2 即可，可选地，所述碱性蚀刻所用的蚀刻液 A 的浓度为 5-60g/L，特别为 30-50g/L。

本公开中，对所述碱性蚀刻所用的蚀刻液 A 的选择没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。可选地，所述蚀刻液 A 含有氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钠中的至少一种，特别为氢氧化钠和/或氢氧化钾，例如为氢氧化钠。

本公开中，对所述碱性蚀刻的条件没有特别的限定，只要能有效去除未形成树脂膜层 3

的基体表面上的金属阳极氧化物 2 即可。可选地，所述碱性蚀刻的条件包括：温度为 20-80℃，特别为 40-60℃；时间为 0.1-10min，特别为 0.5-3min。

本公开中，所述的酸性蚀刻是为了去除基体中的金属基材 1。具体地，将第二复合体放入蚀刻液 B 中进行酸性蚀刻，酸性蚀刻完成后取出并用去离子水冲洗，得到壳体，如图 5 所示。

本公开中，对所述酸性蚀刻所用的蚀刻液 B 的浓度没有特别的限定，只要能去除基体中金属基材 1 即可。可选地，所述酸性蚀刻所用的蚀刻液 B 的浓度为 1-900g/L，特别为 300-800g/L。

本公开中，对所述酸性蚀刻所用的蚀刻液 B 的选择没有特别的限定，可选地，所述蚀刻液 B 含有三氯化铁、盐酸和氯化铜中的至少一种，特别为三氯化铁和/或盐酸。当所述蚀刻液 B 为三氯化铁和盐酸的混合物时，三氯化铁和盐酸的重量比为 1:10 至 10:1。

本公开中，对所述酸性蚀刻的条件没有特别的限定，可以为本领域常规的选择。但是，为了有效去除基体中的金属基材 1，所述酸性蚀刻的条件包括：温度为 5-40℃，特别为 20-30℃；时间为 1-60min，特别为 15-30min。

按照本公开的一个具体的实施方式，为了除去表面孔洞以及改善由于蚀刻而引起的表面颜色变化，所述方法还可以包括：对未形成树脂膜层 3 的金属阳极氧化物层 5 的第二表面进行染色和封孔。具体地，所述染色的过程可以在染料槽中进行，本公开对染料的颜色没有特别的限定，可以根据需要及外观效果进行选择，例如可以为银色、白色或金色，所述染色完成后用去离子水冲洗，染色后的壳体如图 6 所示；所述封孔的过程可以在封孔槽中进行。

本公开还提供了由本公开所述的方法制备的壳体。该壳体包括金属阳极氧化物层 5 和树脂膜层 3，所述金属阳极氧化物层 5 与所述树脂膜层 3 为一体结构。该壳体表面整洁、光滑一致、连续。

本公开还提供了本公开所述的壳体作为电子产品外壳的应用。所述电子产品外壳可以为各种需要以金属作为外壳的电子产品（如通讯设备）外壳，例如可以为移动终端的外壳或者外框，可穿戴电子设备的外壳或者外框。所述移动终端是指可以处于移动状态且具有无线传输功能的设备，例如：移动电话、便携式电脑（包括笔记本电脑和平板电脑）。所述可穿戴电子设备是指智能化的穿戴设备，例如可以为智能表或智能手环。所述电子产品具体可以为但不限于移动电话、便携式电脑（如笔记本电脑和平板电脑）、智能表和智能手环中的至少一种。

特别地，所述电子产品外壳为手机壳体。该手机壳体具有全金属外观效果，壳体表面

整洁、光滑一致、连续，并且能够被无线射频穿透。

以下将通过实施例对本公开进行详细描述。

以下实施例和对比例中，金属阳极氧化物的厚度采用购自 ZEISS 的型号为 Axio Imager

5 Alm 的金相显微镜测定；

金属阳极氧化物的硬度采用购自上海光学仪器一厂的型号为 HX-1000TM/LCD 显微硬度计测定；

孔的孔径采用购自日本电子株式会社的型号为 JSM-7600F 的扫描电子显微镜测定（对同一样品的五个不同位置进行观察，测定视野范围内出现的全部孔的孔径）；

10 以下实施例和对比例中的铝合金板购自南南铝业公司。

实施例 1

该实施例用于说明壳体的制备方法。

（1）将市售的 1mm 厚 5052 铝合金板，切成 15mm*80mm 的长方形片，将其放入抛光机内研磨，后用无水乙醇洗净，然后将铝合金基材浸渍在 50g/L 的氢氧化钠水溶液中，2min
15 后取出用去离子水冲洗干净，得到如图 1 所示的经过前处理的铝合金片；

（2）将上述铝合金片作为阳极放入含有浓度为 120g/L 的硫酸阳极氧化槽中，于 10℃、10V 电压下阳极氧化 30min，洗净吹干，得到如图 2 所示的表面具有金属阳极氧化物的基体。用金相显微镜测定金属阳极氧化物的厚度，用显微硬度计测定金属阳极氧化物的硬度，结果如表 1 所示；

20 （3）在烧杯中配制 10g/L 磷酸二氢钠的 100ml 的水溶液，20℃的条件下，将步骤（2）所得基体浸泡其中进行扩孔，60min 后将其取出，放入装有水的烧杯中浸泡 1min，后将基体吹干。用扫描电子显微镜测定金属阳极氧化物中孔的孔径，结果如表 1 所示；

（4）将烘干后的基体插入注射成型模具中，注塑含有 25wt%玻璃纤维和 75wt%聚苯硫醚（PPS）的树脂组合物，脱模并冷却后得到牢固结合在一起的铝合金与树脂组合物的第一
25 铝合金树脂复合体，如图 3 所示；

（5）将注塑好的第一铝合金树脂复合体放入 40g/L 的氢氧化钠水溶液中，40℃下浸渍 1min 后取出用去离子水冲洗干净，经过碱性蚀刻去除未注塑区域的金属阳极氧化物，得到包括铝合金层、金属阳极氧化物层和树脂膜层的第二铝合金树脂复合体，如图 4 所示；

（6）将经过碱性蚀刻的第二铝合金树脂复合体放入 300g/L 的三氯化铁和盐酸的混合
30 液（三氯化铁和盐酸的重量比为 1：1）中浸渍进行酸性蚀刻，温度为 25℃，时间为 18 分钟

蚀刻去除铝合金层，酸性蚀刻完成后用去离子水冲洗干净，得到如图 5 所示的壳体；

(7) 将经过酸性蚀刻的壳体放入配好的颜色的染料槽中进行染色 10min，染色完成后用去离子水洗干净，得到如图 6 所示的壳体；

(8) 将经过染色的壳体放入封孔槽中进行封孔 10min。

5

实施例 2

该实施例用于说明壳体的制备方法。

(1) 将市售的 1mm 厚 5052 铝合金板，切成 15mm*80mm 的长方形片，将其放入抛光机内研磨，后用无水乙醇洗净，然后将铝合金基材浸渍在 40g/L 的氢氧化钠水溶液中，1min
10 后取出用去离子水冲洗干净，得到如图 1 所示的经过前处理的铝合金片；

(2) 将上述铝合金片作为阳极放入含有浓度为 160g/L 的硫酸阳极氧化槽中，于 15℃、15V 电压下阳极氧化 60min，洗净吹干，得到如图 2 所示的表面具有金属阳极氧化物的基体。用金相显微镜测定金属阳极氧化物的厚度，用显微硬度计测定金属阳极氧化物的硬度，结果如表 1 所示；

(3) 在烧杯中配制 15g/L 氢氧化钠-磷酸氢钠的 100ml 的水溶液，20℃的条件下，将步骤 (2) 所得基体浸泡其中进行扩孔，60min 后将其取出，放入装有水的烧杯中浸泡 1min，
15 后将基体吹干。用扫描电子显微镜测定金属阳极氧化物中孔的孔径，结果如表 1 所示；

(4) 将烘干后的基体插入注射成型模具中，注塑含有 35wt%玻璃纤维和 65wt%聚苯醚的树脂组合物，脱模并冷却后得到牢固结合在一起的铝合金与树脂组合物的第一铝合金树脂
20 复合体，如图 3 所示；

(5) 将注塑好的第一铝合金树脂复合体放入 50g/L 的氢氧化钠水溶液中，50℃下浸渍 0.5min 后取出用去离子水冲洗干净，经过碱性蚀刻去除未注塑区域的金属阳极氧化物，得到包括铝合金层、金属阳极氧化物层和树脂膜层的第二铝合金树脂复合体，如图 4 所示；

(6) 将经过碱性蚀刻的第二铝合金树脂复合体放入浓度 600g/L 的三氯化铁和盐酸的
25 混合液（三氯化铁和盐酸的重量比为 2: 1）中浸渍进行酸性蚀刻，温度为 20℃，时间为 15 分钟蚀刻去除铝合金层，酸性蚀刻完成后用去离子水冲洗干净，得到如图 5 所示的壳体；

(7) 将经过酸性蚀刻的壳体放入配好的颜色的染料槽中进行染色 10min，染色完成后用去离子水洗干净，得到如图 6 所示的壳体；

(8) 将经过染色的壳体放入封孔槽中进行封孔 10min。

30

实施例 3

该实施例用于说明壳体的制备方法。

(1) 将市售的 1mm 厚 5052 铝合金板，切成 15mm*80mm 的长方形片，将其放入抛光机内研磨，后用无水乙醇洗净，然后将铝合金基材浸渍在 60g/L 的氢氧化钠水溶液中，5min 后取出用去离子水冲洗干净，得到如图 1 所示的经过前处理的铝合金片；

(2) 将上述铝合金片作为阳极放入含有浓度为 180g/L 的硫酸阳极氧化槽中，于 30℃、60V 电压下阳极氧化 90min，洗净吹干，得到如图 2 所示的表面具有金属阳极氧化物的基体。用金相显微镜测定金属阳极氧化物的厚度，用显微硬度计测定金属阳极氧化物的硬度，结果如表 1 所示；

(3) 在烧杯中配制 20g/L 磷酸二氢钾的 100ml 的水溶液，20℃的条件下，将步骤 (2) 所得基体浸泡其中进行扩孔，60min 后将其取出，放入装有水的烧杯中浸泡 1min，后将基体吹干。用扫描电子显微镜测定金属阳极氧化物中孔的孔径，结果如表 1 所示；

(4) 将烘干后的基体插入注射成型模具中，注塑含有 40wt% 二氧化硅和 60wt% 聚苯硫醚 (PPS) 的树脂组合物，脱模并冷却后得到牢固结合在一起的铝合金与树脂组合物的第一铝合金树脂复合体，如图 3 所示；

(5) 将注塑好的第一铝合金树脂复合体放入 30g/L 的氢氧化钠水溶液中，60℃ 下浸渍 3min 后取出用去离子水冲洗干净，经过碱性蚀刻去除未注塑区域的金属阳极氧化物，得到包括铝合金层、金属阳极氧化物层和树脂膜层的第二铝合金树脂复合体，如图 4 所示；

(6) 将经过碱性蚀刻的第二铝合金树脂复合体放入 800g/L 的三氯化铁和盐酸混合液（三氯化铁和盐酸的重量比为 4: 1）中浸渍进行酸性蚀刻，温度为 30℃，时间为 30min 蚀刻去除铝合金层，酸性蚀刻完成后用去离子水冲洗干净，得到如图 5 所示的壳体；

(7) 将经过酸性蚀刻的壳体放入配好的颜色的染料槽中进行染色 10min，染色完成后用去离子水洗干净，得到如图 6 所示的壳体；

(8) 将经过染色的壳体放入封孔槽中进行封孔 10min。

实施例 4

该实施例用于说明扩孔剂为铵-氯化铵水溶液时制备的壳体。

按照实施例 1 的方法制备壳体，不同的是，步骤 (3) 中扩孔剂为铵-氯化铵水溶液。测定结果如表 1 所示。

实施例 5

该实施例用于说明扩孔剂的浓度不在最优范围内但在本公开较大范围内时制备的壳体。

按照实施例 1 的方法制备壳体，不同的是，步骤（3）中扩孔剂的浓度为 5g/L。测定结果如表 1 所示。

实施例 6

该实施例用于说明不经过扩孔的步骤制备的壳体。

按照实施例 1 的方法制备壳体，不同的是，没有步骤（3）的扩孔过程，即将步骤（2）得到的表面具有金属阳极氧化物的基体直接进行步骤（4）的注塑过程。测定结果如表 1 所示。

表 1

编号	金属阳极氧化物厚度/ μm	金属阳极氧化物硬度 / HV	小孔孔径/nm	大孔孔径/nm
实施例 1	15	187	20-40	800-1200
实施例 2	25	287	30-60	1000-1500
实施例 3	20	234	50-80	1200-1800
实施例 4	15	196	20-40	600-1000
实施例 5	15	189	20-40	400-800
实施例 6	16	195	20-40	-

由以上实施例的结果可知，采用本公开所述方法制备的壳体的硬度达到了可以作为电子产品的外壳的要求（硬度大于 180HV）。所述壳体作为电子产品的外壳时具有表面整洁光滑、平整一致且连续的全金属外观效果，并且，采用本公开所述方法制备的壳体通过孔洞结构填充树脂将金属阳极氧化物层与树脂膜层紧紧结合，提高壳体的使用性能。

以上详细描述了本公开的实施方式，但是，本公开并不限于上述实施方式中的具体细节，在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本公开的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的

情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

权利要求书

1、一种壳体，包括金属阳极氧化物层（5）和附着于该金属阳极氧化物层（5）的第一表面上的树脂膜层（3），所述金属阳极氧化物层（5）与所述树脂膜层（3）为一体结构。

5

2、根据权利要求1所述的壳体，其中，所述金属阳极氧化物层（5）的厚度为5-90 μm ，优选为10-70 μm ，进一步优选为12-45 μm 。

3、根据权利要求1或2所述的壳体，其中，所述金属阳极氧化物层（5）具有双层孔洞结构，该双层孔洞结构包括具有大孔结构的内层和具有小孔结构的外层，其中，所述树脂膜层（3）与所述具有大孔结构的内层结合在一起。

10

4、根据权利要求3所述的壳体，其中，大孔的孔径为200-2000nm，小孔的孔径为10-100nm。

15

5、根据权利要求1或2所述的壳体，其中，所述金属阳极氧化物层（5）由铝或铝合金经过阳极氧化形成。

6、根据权利要求1所述的壳体，其中，所述树脂膜层（3）的厚度为0.1-10mm，优选为0.2-8mm，进一步优选为0.4-5mm。

20

7、根据权利要求1或6所述的壳体，其中，所述树脂膜层（3）由含有热塑性树脂以及任选的填料的树脂组合物形成；

优选地，所述树脂组合物含有50-99重量%的热塑性树脂和1-50重量%的填料；

25 优选地，所述热塑性树脂为聚苯硫醚、聚苯醚和聚酰胺中的至少一种；

优选地，所述填料为纤维填料和/或粉末填料，进一步优选地，所述纤维填料为玻璃纤维、碳纤维和聚酰胺纤维中的至少一种，所述粉末填料为二氧化硅、滑石粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、玻璃和高岭土中的至少一种。

30 8、根据权利要求1、2或6所述的壳体，其中，所述壳体还包括染色层（4），所述染

色层（4）形成于所述金属阳极氧化物层（5）的第二表面上，与所述树脂膜层（3）相对。

9、一种壳体的制备方法，包括：

提供金属基材（1），将所述金属基材（1）进行阳极氧化处理，得到表面具有金属阳极
5 氧化物（2）的基体；

在所述基体的第一表面上形成树脂膜层（3），得到第一复合体；

将所述第一复合体进行碱性蚀刻，以去除所述基体上未形成树脂膜层（3）的表面的
金属阳极氧化物（2），得到第二复合体，所述第二复合体包括金属基材（1）、金属阳极氧化
物层（5）和树脂膜层（3）；

10 将所述第二复合体进行酸性蚀刻，以去除所述基体中的金属基材（1）。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其中，在所述阳极氧化处理之后并且在所述基体的
第一表面上形成树脂膜层（3）之前对所述基体进行扩孔。

15 11、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述扩孔的过程在扩孔剂中进行，所述扩孔
剂的浓度为 0.1-40g/L；

优选地，所述扩孔剂为碳酸钠水溶液、碳酸氢钠水溶液、氢氧化钠水溶液、碳酸钾水
溶液、碳酸氢钾水溶液、氢氧化钾水溶液、磷酸氢钠水溶液、磷酸氢钾水溶液、磷酸二氢钠
水溶液、磷酸二氢钾水溶液、氢氧化钠-磷酸氢钠水溶液、氢氧化钾-磷酸氢钾水溶液、氨水
20 溶液、胍水溶液、胍衍生物水溶液、水溶性胺系化合物水溶液、铵-氯化铵水溶液、磷酸钠-
磷酸氢钠水溶液和磷酸钾-磷酸氢钾水溶液中的至少一种；进一步优选为磷酸二氢钠水溶液、
磷酸二氢钾水溶液、氢氧化钠-磷酸氢钠水溶液和氢氧化钾-磷酸氢钾水溶液中的至少一种；
更优选为磷酸二氢钠水溶液。

25 12、根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中，所述阳极氧化处理的条件包括：阳极电
压为 1-200V，优选为 10-60V；温度为 0-60℃，优选为 10-30℃；时间为 1-180min，优选为
30-90min；电解液的浓度为 10-200g/L，优选为 120-180 g/L；

优选地，所述电解液中的电解质为硫酸、草酸、铬酸、磷酸盐、硅酸盐和铝酸盐中的
至少一种，优选为硫酸和/或草酸。

30

13、根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中，形成所述树脂膜层（3）的方式包括：
采用树脂组合物进行注塑；

优选地，所述树脂组合物含有 50-99 重量%的热塑性树脂和 1-50 重量%的填料；

优选地，所述热塑性树脂为聚苯硫醚、聚苯醚和聚酰胺中的至少一种；

5 优选地，所述填料为纤维填料和/或粉末填料，进一步优选地，所述纤维填料为玻璃纤维、碳纤维和聚酰胺纤维中的至少一种，所述粉末填料为二氧化硅、滑石粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、玻璃和高岭土中的至少一种。

14、根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中，所述碱性蚀刻所用的蚀刻液 A 的浓度为
10 5-60g/L；

优选地，所述蚀刻液 A 含有氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钠中的至少一种，进一步优选为氢氧化钠；

优选地，所述碱性蚀刻的条件包括：温度为 20-80℃，优选为 40-60℃；时间为 0.1-10min，
优选为 0.5-3min。

15 15、根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中，所述酸性蚀刻所用的蚀刻液 B 的浓度为
1-900g/L；

优选地，所述蚀刻液 B 含有三氯化铁、盐酸和氯化铜中的至少一种，进一步优选含有三氯化铁和盐酸；

20 优选地，所述酸性蚀刻的条件包括：温度为 5-40℃，优选为 20-30℃；时间为 1-60min，
优选为 15-30min。

16、根据权利要求 9-15 中任意一项所述的方法，还包括：对未形成所述树脂膜层（3）
的所述金属阳极氧化物层（5）的第二表面进行染色和封孔。

25 17、由权利要求 9-16 中任意一项所述的方法制备的壳体。

18、权利要求 1-8 和 17 中任意一项所述的壳体作为电子产品外壳的应用。

30 19、根据权利要求 18 所述的应用，所述电子产品外壳为手机壳体。

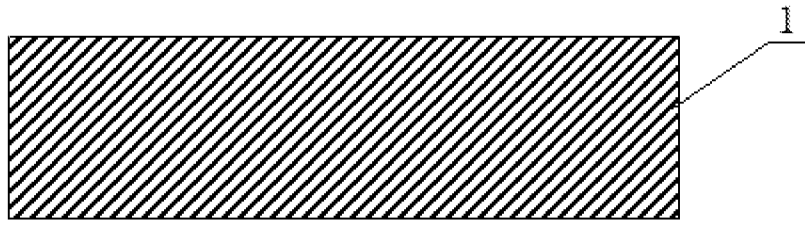


图 1

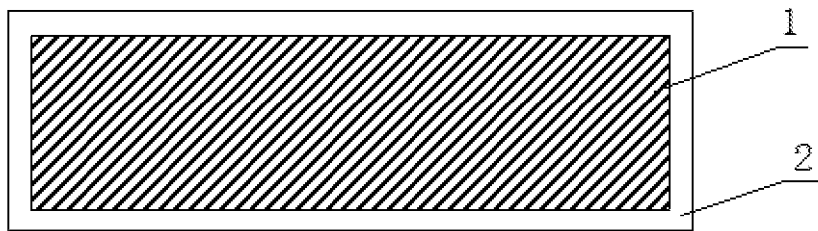


图 2

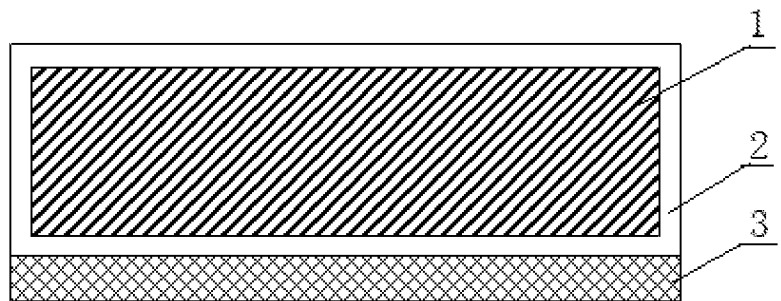


图 3

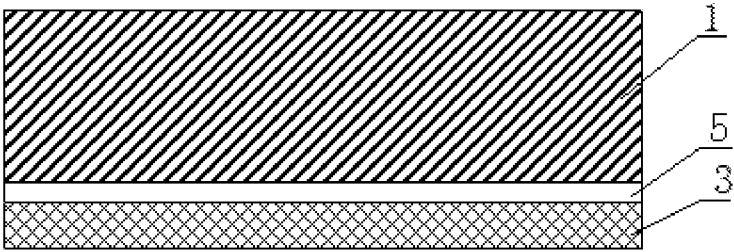


图 4

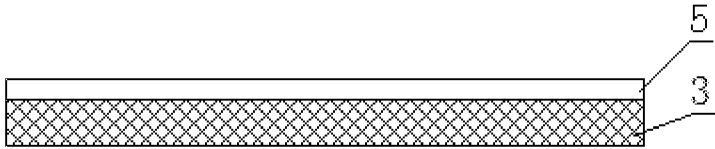


图 5

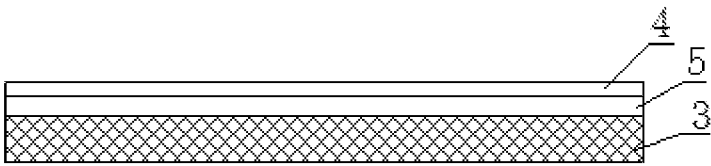


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/088947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K 5/02 (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)

H05K 5/-; H04M 1/-; G06F; B29C; C23F; B32B; B29B

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, USTXT, WOTXT, EPTXT: cover, shell, case, metal, anodic oxidation, layer, film, resin, insulation, shield, injection, alkaline, acidic, etch, remove

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105306628 A (GUANGDONG OPPO MOBILE TELECOMMUNICATIONS CO., LTD.) 03 February 2016 (03.02.2016) description, paragraphs [0047] and [0050]-[0053]	1-8, 18, 19
Y	CN 105522783 A (BYD CO., LTD.) 27 April 2016 (27.04.2016) description, paragraphs [0074]-[0098]	1-8, 18, 19
A	CN 105306628 A (GUANGDONG OPPO MOBILE TELECOMMUNICATIONS CO., LTD.) 03 February 2016 (03.02.2016) description, paragraphs [0047] and [0050]-[0053]	9-17
A	CN 102111969 A (SHENZHEN FUTAIHONG PRECISION INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 June 2011 (29.06.2011) the whole document	1-19
A	EP 0902105 B1 (SEBS SEB SA) 03 December 2003 (03.12.2003) the whole document	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 August 2017	Date of mailing of the international search report 30 August 2017
---	--

Name and mailing address of the ISA 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 MA, Jingjing Telephone No. (86-10) 62089382
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/088947

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105306628 A	03 February 2016	None	
CN 105522783 A	27 April 2016	WO 2016101703 A1	30 June 2016
CN 102111969 A	29 June 2011	US 8097344 B2	17 January 2012
		US 2011159275 A1	30 June 2011
EP 0902105 B1	03 December 2003	JP H11137440 A	25 May 1999
		DE 69820181 D1	15 January 2004
		FR 2768158 B1	01 June 2001
		EP 0902105 A1	17 March 1999
		ES 2212236 T3	16 July 2004
		CA 2246215 A1	10 March 1999
		DE 69820181 T2	23 September 2004
		CA 2246215 C	08 May 2007
		JP 3881461 B2	14 February 2007
		TR 9801803 A1	22 March 1999
		FR 2768158 A1	12 March 1999

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/088947

A. 主题的分类 H05K 5/02 (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) H05K5/-; H04M1/-; G06F; B29C; C23F; B32B; B29B 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)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, USTXT, WOTXT, EPTXT:壳, 盖, 金属, 氧化, 阳极, 层, 膜, 树脂, 屏蔽, 绝缘, 注塑, 碱性, 酸性, 蚀刻, 去除, cover, shell, case, metal, anodic oxidation, layer, film, resin, insulation, shield, injection, alkaline, acidic, etch, remove																				
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>Y</td> <td>CN 105306628 A (广东欧珀移动通信有限公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第[0047]、[0050]-[0053]段</td> <td>1-8, 18, 19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105522783 A (比亚迪股份有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第[0074]-[0098]段</td> <td>1-8, 18, 19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105306628 A (广东欧珀移动通信有限公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第[0047]、[0050]-[0053]段</td> <td>9-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102111969 A (深圳富泰宏精密工业有限公司) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0902105 B1 (SEBS SEB SA) 2003年 12月 3日 (2003 - 12 - 03) 全文</td> <td>1-19</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	Y	CN 105306628 A (广东欧珀移动通信有限公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第[0047]、[0050]-[0053]段	1-8, 18, 19	Y	CN 105522783 A (比亚迪股份有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第[0074]-[0098]段	1-8, 18, 19	A	CN 105306628 A (广东欧珀移动通信有限公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第[0047]、[0050]-[0053]段	9-17	A	CN 102111969 A (深圳富泰宏精密工业有限公司) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 全文	1-19	A	EP 0902105 B1 (SEBS SEB SA) 2003年 12月 3日 (2003 - 12 - 03) 全文	1-19
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 105306628 A (广东欧珀移动通信有限公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第[0047]、[0050]-[0053]段	1-8, 18, 19																		
Y	CN 105522783 A (比亚迪股份有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第[0074]-[0098]段	1-8, 18, 19																		
A	CN 105306628 A (广东欧珀移动通信有限公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第[0047]、[0050]-[0053]段	9-17																		
A	CN 102111969 A (深圳富泰宏精密工业有限公司) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 全文	1-19																		
A	EP 0902105 B1 (SEBS SEB SA) 2003年 12月 3日 (2003 - 12 - 03) 全文	1-19																		
☐ 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 2017年 8月 18日		国际检索报告邮寄日期 2017年 8月 30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		授权官员 马菁京 电话号码 (86-10)62089382																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/088947

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	105306628	A	2016年 2月 3日	无			
CN	105522783	A	2016年 4月 27日	WO	2016101703	A1	2016年 6月 30日
CN	102111969	A	2011年 6月 29日	US	8097344	B2	2012年 1月 17日
				US	2011159275	A1	2011年 6月 30日
EP	0902105	B1	2003年 12月 3日	JP	H11137440	A	1999年 5月 25日
				DE	69820181	D1	2004年 1月 15日
				FR	2768158	B1	2001年 6月 1日
				EP	0902105	A1	1999年 3月 17日
				ES	2212236	T3	2004年 7月 16日
				CA	2246215	A1	1999年 3月 10日
				DE	69820181	T2	2004年 9月 23日
				CA	2246215	C	2007年 5月 8日
				JP	3881461	B2	2007年 2月 14日
				TR	9801803	A1	1999年 3月 22日
				FR	2768158	A1	1999年 3月 12日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)