

(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 5 月 7 日 (07.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/087499 A1

(51) 国际专利分类号:
D06M 11/00 (2006.01) *C07H 13/08* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/113686

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 2 日 (02.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811270759.6 2018 年 10 月 29 日 (29.10.2018) CN

(71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院(NANTONG TEXTILE AND SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215000 (CN)。

(72) 发明人: 唐人成(TANG, Rencheng); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 杨童童(YANG, Tongtong); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 关晋平(GUAN, Jinping); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 陈国强(CHEN, Guoqiang); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 杨旭红(YANG, Xuhong); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼, Jiangsu 226300 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州市工业园区金芳路18号B3幢二层214室, Jiangsu 215000 (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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: FLAME RETARDANT SILK, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种阻燃蚕丝及其制备方法和应用

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a flame retardant silk, the method comprising the following steps: soaking silk in a tannic acid solution with a pH value of 3-4, and raising the temperature to 80-90 °C for a temperature holding treatment; and soaking the treated silk in a 2-6 g/L metal salt solution, and raising the temperature to 50-70 °C for a treatment to obtain the flame retardant silk. The method of the present invention endows silk with excellent flame retardant properties without adding any traditional flame retardants containing nitrogen, phosphorus or a halogen element, and can avoid the environmental pollution problems caused by nitrogen, phosphorus and a halogen element during the production and use of a flame retardant silk and after the flame retardant silk is abandoned due to the use of a traditional flame retardant. The method has the advantages of being environmentally friendly, highly efficient, and simple and easy to operate.

(57) 摘要: 本发明公开了一种制备阻燃蚕丝的方法, 包括以下步骤: 将蚕丝浸入pH值为3-4的单宁酸溶液中, 升温至80-90℃进行保温处理; 将经过处理后的蚕丝浸入至2-6g/L的金属盐溶液中, 并升温至50-70℃进行处理, 得到阻燃蚕丝。本发明的方法在不添加含有传统氮、磷、卤族元素阻燃剂的情况下赋予蚕丝良好的阻燃性能, 并且能够避免因使用传统阻燃剂而带来的在阻燃蚕丝生产和使用过程中以及及阻燃蚕丝被废弃后氮、磷、卤族元素带来的环境污染问题。该方法具有环保、高效、简单易行的优点。

WO 2020/087499 A1

一种阻燃蚕丝及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及纺织品整理技术领域，具体涉及一种制备阻燃蚕丝的方法以及使用该方法制备的阻燃蚕丝。

背景技术

蚕丝是最常见的天然蛋白质纤维之一，因其柔和自然的光泽、独有的丝鸣感、良好的保健性及舒适性而深受消费者喜爱。蚕丝纺织品常用于制作高档的服装及装饰物，蚕丝装饰物和部分日用服装对阻燃性能有着较高的要求。蚕丝作为天然蛋白质纤维，不能通过与阻燃剂共混纺丝的方法对其进行阻燃改性，只能通过印染的后整理加工来达到阻燃的目的。良好的阻燃整理，除了能提供阻燃功能外，还必须无毒性、发烟少、可耐一定程度的水洗和干洗，且不妨碍蚕丝原有的优良品质。

蚕丝的阻燃整理，早期采用的是锡酸或者硼酸-硼砂浸渍法处理，虽然阻燃效果好，但不耐水洗。卤素阻燃剂曾被应用于蚕丝的阻燃整理，但后因毒性问题而被禁用。棉用磷氮类阻燃剂也曾被应用于蚕丝的阻燃整理，并能赋予蚕丝较好的阻燃性能和耐水洗性能，然而其缺点是加工费用高，工艺比较复杂，而且所得蚕丝手感发硬和泛黄，并存在游离甲醛释放问题。目前，广泛应用于羊毛阻燃整理的“Zirpro”工艺，在蚕丝上也有一定的应用，该工艺通过钛、锆等金属络合物对蚕丝进行阻燃整理，能有效地提升蚕丝的阻燃性能，但所适用的金属离子种类较少，且价格相对昂贵，阻燃功能的耐洗性也欠佳。由于磷元素在水体中会引起富营养化，卤族元素阻燃剂在使用过程中会释放有毒气体从而危害环境和人体。因此，重视环境问题，开发绿色友好、经济适用、应用

工艺简单的阻燃技术是本领域亟需解决的问题。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种制备方法简单，阻燃效果好的一种制备阻燃蚕丝的方法。

为了解决上述技术问题，本发明提供的方案是：一种制备阻燃蚕丝的方法，包括以下步骤：

S1、将蚕丝浸入 pH 值为 3-4 的单宁酸溶液中，升温至 80-90℃进行保温处理；

S2、将经过步骤 S1 处理后的蚕丝浸入至 2-6g/L 的金属盐溶液中，并升温至 50-70℃进行处理，得到阻燃蚕丝。

单宁酸来源于植物组织，含有羧基，能在弱酸性条件下在蚕丝上发生吸附，并与蚕丝发生离子键结合；单宁酸在蚕丝上发生吸附后，再经金属盐处理，金属离子能与蚕丝上吸附的单宁酸以及蚕丝纤维发生络合作用，进而改变了蚕丝燃烧时的热降解进程而起到阻燃作用。单宁酸和金属盐联合处理的蚕丝具有良好的阻燃性能以及极佳的耐洗性。

进一步的是：所述步骤 S1 中保温处理的时间为 45-75min。

进一步的是：所述步骤 S2 中在 50-70℃下的处理时间为 20-40min。

进一步的是：所述步骤 S1 中，单宁酸的用量为对蚕丝的相对重量的 10-30%。

进一步的是：所述的金属盐为硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸钛或硫酸钙中的一种或多种。

本发明进一步的提供一种根据上述方法制备得到的阻燃蚕丝。

本发明进一步的提供一种根据上述方法制备得到的阻燃蚕丝在纺织方面的应用。

本发明的有益效果：

- 1、本发明使用的单宁酸来源于植物组织，是一种环境友好的天然化合物。
- 2、本发明使用的阻燃整理方法是一种全新的阻燃方法和技术，阻燃整理过程操作简单、效果明显，且所用金属离子易得、价格低廉。
- 3、在不添加传统氮、磷、卤族元素阻燃剂的情况下，能赋予蚕丝良好的阻燃性能，且阻燃功能的耐久性极佳，并且能够避免因使用传统阻燃剂而带来的在阻燃蚕丝生产和使用过程中以及及阻燃蚕丝被废弃后氮、磷、卤族元素带来的环境污染问题。该方法具有环保、高效、简单易行的优点。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施，但所举实施例不作为对本发明的限定。

本发明以下实施例中，蚕丝织物的阻燃性能按照 GB/T 5454-1997 《纺织品燃烧性能实验氧指数法》和 GB/T 5455-2014 《纺织品燃烧性能垂直方向损毁长度阴燃和续燃时间的测定》进行测定。阻燃蚕丝织物的水洗方法参照 GB/T 3921-2008 《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》标准进行，使用丝毛织物专用洗涤剂 2 g/L，浴比 1:50，40℃下洗涤 30min 为一次。重复水洗至所需水洗次数。

实施例 1

S1、将 20%（对蚕丝的相对重量）的单宁酸溶于水中，常温下搅拌 10min，使用柠檬酸/磷酸氢二钠缓冲溶液将 pH 值调节至 4；将蚕丝浸入上述单宁酸溶液中，升温至 90℃，保温处理 45min，取出蚕丝，洗净、烘干。

S2、将上述单宁酸处理后的蚕丝浸入 2g/L 的硫酸亚铁或硫酸铁溶液中，于 70℃处理 20min，洗净、烘干，得到耐久性的阻燃功能的蚕丝。

经单宁酸和硫酸亚铁联合处理的蚕丝的极限氧指数为 27.5%，损毁长度仅为 11.0 cm；经单宁酸和硫酸铁联合处理的蚕丝的极限氧指数为 27.6%，损毁长

度仅为 11.1 cm。经单宁酸和硫酸亚铁或硫酸铁联合处理的蚕丝均满足我国 GB/T 17591-2006《阻燃织物》中 B1 级阻燃性能要求（损毁长度小于 15 cm）。

实施例 2

S1、将 20%（对蚕丝的相对重量）的单宁酸溶于水中，常温下搅拌 10min，使用柠檬酸/磷酸氢二钠缓冲溶液将上述溶液的 pH 值调节至 3；将蚕丝浸入上述单宁酸溶液中，升温至 80℃，保温处理 75min，取出蚕丝，洗净、烘干。

S2、将上述单宁酸处理后的蚕丝浸入 6g/L 的硫酸钙或硫酸钛溶液中，于 50℃处理 40min，洗净、烘干，得到耐久性的阻燃功能的蚕丝。

经单宁酸和硫酸钙联合处理的蚕丝的极限氧指数为 27.5%，损毁长度仅为 12.3 cm；经单宁酸和硫酸钛联合处理的蚕丝的极限氧指数为 28.5%，损毁长度仅为 10.0 cm。经单宁酸和硫酸钙或硫酸钛联合处理的蚕丝均满足我国 GB/T 17591-2006《阻燃织物》中 B1 级阻燃性能要求。

实施例 3

S1、分别将 10%、20%和 30%（对蚕丝的相对重量）单宁酸溶于水中，常温下搅拌 10min，使用柠檬酸/磷酸氢二钠缓冲溶液将上述溶液的 pH 值调节至 3；将蚕丝分别浸入上述单宁酸溶液中，升温至 90℃，保温处理 60min，取出蚕丝，洗净、烘干。

S2、将上述单宁酸处理后的蚕丝浸入 2g/L 的硫酸亚铁溶液中，于 60℃处理 30min，洗净、烘干，得到耐久性的阻燃功能的蚕丝。

作为比较例，单独使用硫酸亚铁处理蚕丝：将蚕丝织物浸于 2g/L 的硫酸亚铁溶液中于 70℃处理 30min；单独使用单宁酸处理蚕丝：将蚕丝织物浸于 20%（对蚕丝的相对重量）单宁酸溶液中于 90℃处理 60min。

对未处理和处理的蚕丝织物进行阻燃性能测试，结果见表 1。

表 1 蚕丝织物的阻燃性能

单宁酸用量 (对蚕丝的相对重量)	硫酸亚铁用量 (g/L)	极限氧指数 (%)	损毁长度 (cm)
---------------------	-----------------	--------------	--------------

0	0	23.6	30.0
0	2	25.1	30.0
20%	0	26.1	19.5
10%	2	26.9	11.4
20%	2	27.5	11.2
30%	2	27.9	10.8

表 1 表明：单独用硫酸亚铁处理的蚕丝的极限氧指数为 25.1%，在垂直燃烧测试时完全燃烧，损毁长度为 30.0 cm；单独用单宁酸处理的蚕丝的极限氧指数为 26.1%，在垂直燃烧时损毁长度为 19.5 cm；单独用硫酸亚铁或单宁酸处理的蚕丝均不能满足我国 GB/T 17591-2006《阻燃织物》中 B1 级阻燃性能要求。经 10%、20%和 30%单宁酸溶液和 2 g/L 硫酸亚铁联合处理的蚕丝的极限氧指数在 26.9%至 27.9%，在垂直燃烧时损毁长度在 11 cm 左右，均满足我国 GB/T 17591-2006《阻燃织物》中 B1 级阻燃性能要求。

实施例 4

按照实施例 1 所述方法对蚕丝织物进行阻燃处理，对所得阻燃功能的蚕丝进行耐洗性试验，结果见表 2。

表 2 蚕丝织物阻燃性能的耐洗性

洗涤次数	极限氧指数 (%)	损毁长度 (cm)
0	27.5	11.2
5	27.5	12.4
10	27.6	12.6
15	27.6	12.6
20	27.5	12.1

表 2 表明，经多次重复洗涤后，阻燃蚕丝的极限氧指数变化极小，在垂直燃烧时损毁长度仍然小于 15 cm，说明用本发明方法制备的蚕丝的阻燃效果具

有极佳的耐洗性或水洗耐久性。

以上实施例说明，采用本发明中制备阻燃蚕丝的方法，能赋予蚕丝良好的阻燃性能，而且阻燃功能的水洗耐久性极佳。该方法具有环保、高效、简单易行的优点。

本发明的方法在不添加含有传统氮、磷、卤族元素阻燃剂的情况下赋予蚕丝良好的阻燃性能，并且能够避免因使用传统阻燃剂而带来的在阻燃蚕丝生产和使用过程中以及及阻燃蚕丝被废弃后氮、磷、卤族元素带来的环境污染问题。该方法具有环保、高效、简单易行的优点。

单宁酸来源于植物组织，含有羧基，能在弱酸性条件下在蚕丝上发生吸附，并与蚕丝发生离子键结合；单宁酸在蚕丝上发生吸附后，再经金属盐处理，金属离子能与蚕丝上吸附的单宁酸以及蚕丝纤维发生络合作用，进而改变了蚕丝燃烧时的热降解进程而起到阻燃作用。单宁酸和金属盐联合处理的蚕丝具有良好的阻燃性能以及极佳的耐洗性。

以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例，本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换，均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。

权 利 要 求 书

1. 一种制备阻燃蚕丝的方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1、将蚕丝浸入 pH 值为 3-4 的单宁酸溶液中，升温至 80-90℃进行保温处理；

5 S2、将经过步骤 S1 处理后的蚕丝浸入至 2-6g/L 的金属盐溶液中，并升温至 50-70℃进行处理，得到阻燃蚕丝。

2. 如权利要求 1 所述的制备阻燃蚕丝的方法，其特征在于，所述步骤 S1 中保温处理的时间为 45-75min。

10 3. 如权利要求 1 所述的制备阻燃蚕丝的方法，其特征在于，所述步骤 S2 中在 50-70℃下的处理时间为 20-40min。

4. 如权利要求 1 所述的制备阻燃蚕丝的方法，其特征在于，所述步骤 S1 中，单宁酸的用量为对蚕丝的相对重量的 10-30%。

5. 如权利要求 1 所述的制备阻燃蚕丝的方法，其特征在于，所述的金属盐为硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸钛或硫酸钙中的一种或多种。

15 6. 一种根据权利要求 1 至 5 中任一方法制备得到的阻燃蚕丝。

7. 一种根据权利要求 1 至 5 中任一方法制备得到的阻燃蚕丝在纺织中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/113686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 11/00(2006.01)i; C07H 13/08(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)

D06M,C07H

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, 超星, SUPERSTAR, 读秀, DUXIU: 铁离子, 单宁酸, 真丝, 丝绸, 蚕丝, 防火, 金属盐, 阻燃; VEN, JPABS, JPTXT, USTXT, EPTXT, WOTXT: FIAME S RETARDAN+, fire, silk, tannic, iron, metallic salt.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	刘志娟等 (LIU, Zhijuan et al.). "掺铁硅溶胶的制备及其对真丝的整理 (Preparation of Iron-doped Silica Sol and Finishing of Silk)" <i>丝绸 (Journal of Silk)</i> , Vol. 50, No. 1, 20 January 2013 (2013-01-20), ISSN: 1001-7003, page 25, section 1 to page 27, section 2	1-7
Y	马志红等 (MA, Zhihong et al.). "单宁酸的化学性质与应用 (Chemical Properties and Application of Tannic Acid)" <i>天然产物研究与开发 (Natural Product Research and Development)</i> , Vol. 15, No. 1, 28 February 2003 (2003-02-28), ISSN: 1001-6880, p. 88, section 2	1-7
A	CN 102140122 A (ZHANG, WEIJUN) 03 August 2011 (2011-08-03) entire document	1-7
A	CN 102767077 A (HENAN UNIVERSITY OF ENGINEERING) 07 November 2012 (2012-11-07) entire document	1-7

☒ 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

28 June 2019

Date of mailing of the international search report

30 July 2019

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

International application No.

PCT/CN2018/113686**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108653741 A (UNION HOSPITAL, TONGJI MEDICAL COLLEGE, HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 October 2018 (2018-10-16) entire document	1-7
A	GB 191415820 A (SAMUEL HEAP AND SON LIMITED ET AL.) 18 March 1915 (1915-03-18) entire document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/113686

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102140122	A	03 August 2011	None			
CN	102767077	A	07 November 2012	CN	102767077	B	18 December 2013
CN	108653741	A	16 October 2018	None			
GB	191415820	A	18 March 1915	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/113686

A. 主题的分类

D06M 11/00(2006.01)i; C07H 13/08(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)

D06M, C07H

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, 超星, 读秀:铁离子, 单宁酸, 真丝, 丝绸, 蚕丝, 防火, 金属盐, 阻燃; VEN, JPABS, JPTXT, USTXT, EPTXT, WOTXT:FIAME S RETARDAN+, fire, silk, tannic, iron, metallic salt.

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
Y	刘志娟等. “掺铁硅溶胶的制备及其对真丝的整理” 丝绸, 第50卷, 第1期, 2013年 1月 20日 (2013 - 01 - 20), ISSN: 1001-7003, 第25页第1节-第27页第2节	1-7
Y	马志红等. “单宁酸的化学性质与应用” 天然产物研究与开发, 第15卷, 第1期, 2003年 2月 28日 (2003 - 02 - 28), ISSN: 1001-6880, 第88页第2节	1-7
A	CN 102140122 A (张维军) 2011年 8月 3日 (2011 - 08 - 03) 全文	1-7
A	CN 102767077 A (河南工程学院) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 全文	1-7
A	CN 108653741 A (华中科技大学同济医学院附属协和医院) 2018年 10月 16日 (2018 - 10 - 16) 全文	1-7

☒ 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

2019年 6月 28日

国际检索报告邮寄日期

2019年 7月 30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

受权官员

孙斌

传真号 (86-10)62019451

电话号码 86-(20)-28950304

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
A	GB 191415820 A (SAMUEL HEAP AND SON LTD ET AL.) 1915年 3月 18日 (1915 - 03 - 18) 全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/113686

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	102140122	A	2011年 8月 3日	无	
CN	102767077	A	2012年 11月 7日	CN 102767077	B 2013年 12月 18日
CN	108653741	A	2018年 10月 16日	无	
GB	191415820	A	1915年 3月 18日	无	