

# (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4月2日 (02.04.2020)



(10) 国际公布号  
**WO 2020/063205 A1**

(51) 国际专利分类号:

*B32B 9/04* (2006.01)      *C04B 26/04* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2006.01)      *C04B 26/14* (2006.01)  
*B32B 37/12* (2006.01)      *C04B 26/08* (2006.01)  
*B32B 33/00* (2006.01)      *C04B 38/02* (2006.01)  
*C04B 33/132* (2006.01)      *C04B 28/34* (2006.01)  
*C04B 33/13* (2006.01)      *C04B 41/68* (2006.01)  
*C04B 33/32* (2006.01)      *C04B 111/20* (2006.01)

(74) 代理人: 广西中知科创知识产权代理有限公司 (GUANGXI ZHONG ZHI KE CHUANG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广西壮族自治区南宁市高新区高科路8号电子产业园1号楼410室、412室, Guangxi 530007 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/101846

(22) 国际申请日: 2019年8月21日 (21.08.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201811123978.1 2018年9月26日 (26.09.2018) 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。

(71) 申请人: 广西旭腾实业集团有限公司 (GUANGXI XUTENG INDUSTRIAL GROUP CO., LTD) [CN/CN]; 中国广西壮族自治区贺州市高新技术产业开发区正润大道1号, Guangxi 542800 (CN)。

(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)。

(72) 发明人: 黄聿新 (HUANG YUXIN); 中国广西壮族自治区贺州市高新技术产业开发区正润大道1号, Guangxi 542800 (CN)。

(54) **Title:** LIGHT-WEIGHT HIGH-STRENGTH HIGH-TOUGHNESS FOAMED CERAMIC DECORATIVE INTEGRATED BOARD AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板及其制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a light-weight high-strength high-toughness foamed ceramic decorative integrated board, comprising a foamed light-weight material layer, a high-toughness decorative surface layer and a wear-resistant coating layer, wherein the foamed light-weight material layer comprises: stone tailings, graphene, zirconia, a high-temperature flux, clay, a stabilizer and a dispersant; the high-toughness decorative surface layer comprises: an AC foaming agent, a stabilizer, calcium carbonate, a high-strength resin, a processing aid, and a lubricant; and the wear-resistant coating layer comprises: graphene, silicon carbide whiskers, a corundum powder, vermiculite, kaolin, a fire retardant, nano-titanium dioxide, sodium phosphate, sodium silicate, hydroxyethyl cellulose, a silicone acrylic emulsion, and a silica sol. In the foamed ceramic decorative integrated board, the high-toughness decorative surface layer made of soft porcelain and the foamed light-weight material layer are bonded together by means of press moulding, and then the wear-resistant coating layer is coated on the surface of the high-toughness decorative surface layer, which has good toughness, light-weight and high strength, flame retardance, heat preservation, water-proof, anti-permeability, and anti-aging effects.

(57) 摘要: 一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板, 包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层; 发泡轻质材料层包括: 石材尾矿、石墨烯、氧化锆、高温助熔剂、粘土、稳定剂和解胶剂; 高韧装饰面层包括: AC发泡剂、稳定剂、碳酸钙、高强度树脂、加工助剂、润滑剂。耐磨涂层包括: 石墨烯、碳化硅晶须、刚玉粉、蛭石、高岭土、阻燃剂、纳米二氧化钛、磷酸钠、硅酸钠、羟乙基纤维素、硅丙乳液和硅溶胶。该发泡陶瓷装饰一体板, 将软瓷制作的高韧装饰面层与发泡轻质材料层通过压模粘结在一起, 然后在高韧装饰面层表面涂覆耐磨涂层, 具有韧性好、轻质高强、阻燃、保温、防水抗渗和抗老化的效果。

WO 2020/063205 A1

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及装饰材料领域，特别涉及一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板及其制备方法。

### 背景技术

目前市场上现有的建筑内外墙体表面装饰层材料主要为：瓷砖、花岗岩、大理石、聚乙烯类挤塑保温装饰板以及外墙涂料，其中瓷砖、花岗岩和大理石在生产过程中，大量燃烧煤矿资源，对环境污染破坏严重，瓷砖本身自重大，没有自保温功能，在施工安装过程中采用大量水泥砂浆湿法粘贴，工序复杂使用寿命短、易开裂易脱落，造成的安全隐患较大；花岗岩和大理石本身属于不可再生的矿产资源，在城市日益开发建设需求，大量开采过程中严重破坏生态环境，成品率利用率极低，造成尾矿垃圾难以得到有效利用处理，容易造成地质灾害。聚乙烯类挤塑保温装饰板因材料本身限制易老化使用寿命短、耐候性差、防火性能差，且一旦发生火灾产生大量有毒烟气，导致对环境污染破坏极大；外墙涂料中，弹性涂料、有光涂料、水性金属漆和花王涂料一般均能满足吸水量和不透水性的要求，有些涂料要与某些底涂配合使用才能达到要求，对于透气性来说弹性涂料难以达到要求。因此，研究一种质轻、耐阻燃、防水抗渗、不易老化和力学性能优良的应用于建筑内外墙体表面的装饰材料迫在眉睫。

软瓷是一种新型的节能低碳装饰材料，其作为墙面装饰材料，具有质轻、柔性好、外观造型多样、耐候性好等特点；其用作地面装饰材料，具有耐磨、防滑、脚感舒适等特点；施工简便快捷，比传统材料缩短工期，节约空间，节约成本，而且不易脱落。适用于外墙、内墙、地面等建筑装饰，特别适用于高层建筑外饰面工程、建筑外立面装饰工程、城市旧城改造外墙面材、外保温体系的饰面层及弧形墙、拱形柱等异性建筑的饰面工程。

另外，随着工业化、城镇化进程的加快，我国工业领域的资源消耗量将进一步扩大，因资源开采和利用带来的环境问题日益突出，同时由于资源的利用率不高，产生了大量的石材

尾矿。石材尾矿一般都是采用自然堆放的办法进行处理。不但占用农田，而且对自然生态环境造成极大破坏。合理实现石材尾矿的综合利用，可以有效补充资源，提高国内资源保障力度。

申请号为 CN201610265638.7 的发明专利公开了一种软瓷聚氨酯保温装饰复合板的制备方法，通过将柔性软瓷的制备直接在聚氨酯保温板上进行，使得复合板能够一次合成。该复合板兼具了保温和装饰的效果，但是强度不高，适应范围较受限。申请号为 CN201610959101.0 的发明专利，公开了一种保温装饰一体化饰面砖及其制备方法，将软瓷饰面层与保温层间连接成一个整体，具有装饰与保温功能。但是，该饰面砖由浆料材料粘结软瓷饰面层与保温层，容易产生裂缝，且该饰面砖在强度、韧性方面仍需改善。

## 发明内容

本发明的发明目的之一是，针对上述问题，提供一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，将软瓷制作的高韧装饰面层与发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，然后在高韧装饰面层表面涂覆耐磨涂层，具有韧性好、轻质高强、阻燃、保温、防水抗渗和抗老化的效果。

为达到上述目的，本发明所采用的技术方案是：

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层；所述的高韧装饰面层由软瓷制作而成，与所述发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，所述耐磨涂层涂覆在高韧装饰面层表面。

所述发泡轻质材料层按重量百分比计，包括以下原料：石材尾矿 65~85%、石墨烯 0.05~10%、氧化锆 0.05~10%、高温助熔剂 0.05~10%、粘土 0.05~8%、稳定剂 0.05~5%和解胶剂 0.05~5%。

所述的软瓷按重量百分比计，包括以下原料：碳酸钙 30~50%、石墨烯 0.05~10%、碳化硅晶须 0.05~5%、粘土 0.05~10%、AC 发泡剂 0.05~5%、稳定剂 0.05~10%、加工助剂 0.05~5%、润滑剂 0.05~10%、高强度树脂 30~60%、云母 1~10%、刚玉粉 0.05~10%和色料 0.05~5%。

所述耐磨涂层按重量百分比计，包括以下原料：石墨烯 1~10%、碳化硅晶须 0.05~5%、刚玉粉 3~10%、蛭石 5~20%、高岭土 5~20%、阻燃剂 3~10%、纳米二氧化钛 1~10%、

磷酸钠 5~15%、硅酸钠 10~20%、羟乙基纤维素 0.05~5%、硅丙乳液 3~6%和硅溶胶 5~10%。

优选的，所述的高强度树脂为聚乙烯树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂中的一种或多种经过改性而成，具体改性方法为：选取聚乙烯树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂的一种或多种混合得到混合树脂，然后向所述混合树脂中加入占其质量百分比为 5~15%的纳米碳管、硅微粉和氧化锌，然后混合均匀，挤出造粒，得高强度树脂。

优选的，所述纳米碳管、硅微粉和氧化锌的质量比为 1~5:3~10:1~5。

优选的，所述的石材尾矿为花岗岩、长石、石英、砂岩、玄武岩、辉绿岩、页岩、石灰岩和大理岩中的一种或多种。

优选的，所述石材尾矿先经过预处理，所述预处理过程为：将石材尾矿粉碎、研磨，然后加入柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠进行二次研磨；加入的柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠分别为石材尾矿质量的 0.5~1%和 0.1~1%

优选的，所述的高温助熔剂为煅烧滑石、生滑石、透辉石和萤石中的一种或多种。

优选的，所述的稳定剂为液体钡锌复合稳定剂、液体钙锌复合稳定剂、铅盐复合稳定剂、液体钡镉和液体钡镉锌复合稳定剂中的一种或多种。

优选的，所述的解胶剂为多元羧酸水溶性有机类材料。

本发明的另一发明目的是，提供一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板的制备方法，采用通过分步预制、二次粘结成型，制得具有高韧性、轻质、高强、隔音隔热保温、阻燃、防水抗渗、抗老化、安装轻便的轻质高强高韧性的发泡陶瓷装饰一体板。

为达到上述目的，本发明所采用的技术方案是：

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板的制备方法，包括以下步骤：

**S1、发泡轻质材料的制备：**按照所述配方称取石墨烯与石材尾矿，混合、粉碎并粉磨，然后加入其它原料，混合均化 0.5~4h，经过喷雾造粒处理，烘干，得到发泡轻质粉料。

**S2、高韧装饰面层的制备：**按照所述配方称取碳酸钙和石墨烯，混合、粉碎并粉磨，然后加入配方中的其它原料，然后进入高速旋转混合机混合均化 0.5~3h，经过喷雾造粒处理，烘干，进入储蓄仓备用，得到高韧装饰面层原料。

**S3、烧制成型：**将所述发泡轻质粉料在 900~1300℃ 高温下烧成 0.5~5h，冷却后取出，

切割成型，得到发泡轻质材料层。

S4、二次粘结成型：将所述高韧装饰面层原料在压力为2~6MPa、加热温度为180~250℃、挤出速率为45~100r/min的条件下压膜、微发泡、挤出，并立即所述发泡轻质层在整面压力为0.5~1.0MPa状态下进行粘结冷却，形成高韧装饰面层；经打磨、抛光、切割成形，得到发泡陶瓷装饰一体板粗品。

S5、涂覆：按照所述配方称取原料制备耐磨涂覆液，并均匀涂覆在所述发泡陶瓷装饰一体板粗品的高韧装饰面层的表面，形成耐磨涂层，得到发泡陶瓷装饰一体板成品。

优选的，步骤S5中，先将磷酸钠和硅酸钠倒入容器中混合加热，温度控制在50~70℃；并不停的搅拌，并硅溶胶，使其充分混合，得粘结剂；然后按比例将石墨烯、碳化硅晶须、刚玉粉、蛭石、高岭土、阻燃剂、纳米二氧化钛和羟乙基纤维素混合，加入硅丙乳液，搅拌混合1~2h，得混合料；最后将粘结剂和混合料加入搅拌器中，混合搅拌1~5h，使其混合均匀，即得到耐磨涂覆液。

本发明具有以下有益效果：

1. 本发明的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层；将软瓷制作的高韧装饰面层与发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，然后在高韧装饰面层表面涂覆耐磨涂层，具有韧性好、轻质高强、阻燃、保温、防水抗渗和抗老化的效果。

发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层均含有石墨烯，通过石墨烯高比表面积、高吸附力的作用，使石墨烯均匀分散在其他材料表面，使物料的物理性质趋于稳定，与配方中各个原料相互辅助起到了抗老化、抗腐蚀、隔热保温、隔音、防水抗渗、防火耐火、轻质高强的效果。在发泡轻质材料层中加入氧化锆、粘土、稳定剂和解胶剂，氧化锆的增韧机制有应力诱导相变增韧和微裂纹增韧。通过石墨烯的二维片层结构，加强石墨烯和解胶剂之间的相互作用，吸附了大量的氧化锆、粘土和稳定剂，形成致密的物理层，提高材料的阻燃性、防水性、保温性和力学性能。

在高韧装饰面层中除石墨烯和碳酸钙外，还添加了云母、刚玉粉和碳化硅晶须，通过石墨烯的二维片层结构，均匀穿插在结构中提高装饰面材料的力学性能和防水性。碳化硅晶须具有很高的断裂强度和弹性模量，能弹性地承受较大的应变而无永久变形，利用碳化硅增韧

的机制有晶须拔出、桥连和裂纹偏转提高材料的稳定性。两者协同作用，提高了的抗压强度和柔韧性。

高强度树脂通过加入纳米碳管、硅微粉和氧化锌改性，提高树脂的强度和韧性，从而改善高韧装饰面层的力学性能。纳米碳管、硅微粉、氧化锌和树脂各自起着独立的作用，同时又相互依存，树脂的力学性能较差，只有把它们结合起来，形成一个整体，才能有效地发挥它们自身的作用，提高树脂强度。纳米碳管、硅微粉和氧化锌作为骨架，其含量适当增加可以提高树脂的强度，但是随着含量增加，反而使树脂结构松弛，造成强度降低，因此应严格控制含量。

耐磨涂层加入石墨烯和蛭石，采用蛭石、石墨烯与纳米二氧化钛、碳化硅晶须配合作用，能大大提高耐磨涂覆液在高韧装饰面层的附着力。同时，在高温条件下，涂层不起泡、不龟裂、不剥落，起到防水、防火、隔热保温、防腐防锈、抗老化、绝缘等作用，延长发泡陶瓷装饰一体板使用寿命。

2. 本发明的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，石材尾矿活性较低，与其他材料的相容性较差，因此先经过预处理改性。经过改性的石材尾矿亲和性和活性提高，从而改善材料之间的粘结性能，赋予微晶玉石高温稳定性和抗裂性能。

3. 本发明的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板的制备方法，通过分步预制、二次粘结成型，制得具有高韧性、轻质高强、力学性能优良、隔音隔热保温、阻燃、防水抗渗、抗老化、抗腐蚀、安装轻便、低碳节能和绿色环保的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板。

## 具体实施方式

### 实施例 1:

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层；所述的高韧装饰面层由软瓷制作而成，与所述发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，所述耐磨涂层涂覆在高韧装饰面层表面。

所述发泡轻质材料层按重量百分比计，包括以下原料：石材尾矿 75%、石墨烯 5%、氧化锆 5%、高温助熔剂 5%、粘土 5%、稳定剂 2%和解胶剂 3%。

所述的软瓷按重量百分比计，包括以下原料：碳酸钙 35%、石墨烯 5%、碳化硅晶须 2%、粘土 3%、AC 发泡剂 2%、稳定剂 3%、加工助剂 1%、润滑剂 2%、高强度树脂 40%、云母

3%、刚玉粉 2%和色料 2%。

所述耐磨涂层按重量百分比计，包括以下原料：石墨烯 5%、碳化硅晶须 2%、刚玉粉 5%、蛭石 20%、高岭土 10%、阻燃剂 5%、纳米二氧化钛 8%、磷酸钠 10%、硅酸钠 15%、羟乙基纤维素 5%、硅丙乳液 5%和硅溶胶 10%。

所述的高强度树脂为聚乙烯树脂改性而成，具体改性方法为：向聚乙烯树脂中加入占其质量百分比为 10%的纳米碳管、硅微粉和氧化锌，然后混合均匀，挤出造粒，得高强度树脂。所述纳米碳管、硅微粉和氧化锌的质量比为 2:5:2。所述的石材尾矿为花岗岩。

所述石材尾矿先经过预处理，所述预处理过程为：将石材尾矿粉碎、研磨，然后加入柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠进行二次研磨；加入的柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠分别为石材尾矿质量的 1%和 0.5%。所述的高温助熔剂为煅烧滑石。所述的稳定剂为液体钡锌复合稳定剂。所述的解胶剂为多元羧酸水溶性有机类材料。

制备方法，包括以下步骤：

S1、发泡轻质材料的制备：按照所述配方称取石墨烯与石材尾矿，混合、粉碎并粉磨，然后加入其它原料，混合均化 2h，经过喷雾造粒处理，烘干，得到发泡轻质粉料。

S2、高韧装饰面层的制备：按照所述配方称取碳酸钙和石墨烯，混合、粉碎并粉磨，然后加入配方中的其它原料，然后进入高速旋转混合机混合均化 2h，经过喷雾造粒处理，烘干，进入储蓄仓备用，得到高韧装饰面层原料。

S3、烧制成型：将所述发泡轻质粉料在 1200℃高温下烧成 2h，冷却后取出，切割成型，得到发泡轻质材料层。

S4、二次粘结成型：将所述高韧装饰面层原料在压力为 5MPa、加热温度为 200℃、挤出速率为 60r/min 的条件下压膜、微发泡、挤出，并立即所述发泡轻质层在整面压力为 1.0MPa 状态下进行粘结冷却，形成高韧装饰面层；经打磨、抛光、切割成形，得到发泡陶瓷装饰一体板粗品。

S5、涂覆：按照所述配方称取原料制备耐磨涂覆液，并均匀涂覆在所述发泡陶瓷装饰一体板粗品的高韧装饰面层的表面，形成耐磨涂层，得到发泡陶瓷装饰一体板成品。

耐磨涂覆液的制备方法为：先将磷酸钠和硅酸钠倒入容器中混合加热，温度控制在 60℃；并不停的搅拌，并硅溶胶，使其充分混合，得粘结剂；然后按比例将石墨烯、碳化硅晶须、



刚玉粉、蛭石、高岭土、阻燃剂、纳米二氧化钛和羟乙基纤维素混合，加入硅丙乳液，搅拌混合 1.5h，得混合料；最后将粘结剂和混合料加入搅拌器中，混合搅拌 3h，使其混合均匀，即得到耐磨涂覆液。

#### 实施例 2:

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层；所述的高韧装饰面层由软瓷制作而成，与所述发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，所述耐磨涂层涂覆在高韧装饰面层表面。

所述发泡轻质材料层按重量百分比计，包括以下原料：石材尾矿 85%、石墨烯 5%、氧化锆 3%、高温助熔剂 2%、粘土 3%、稳定剂 1%和解胶剂 1%。

所述的软瓷按重量百分比计，包括以下原料：碳酸钙 40%、石墨烯 5%、碳化硅晶须 2%、粘土 3%、AC 发泡剂 2%、稳定剂 3%、加工助剂 2%、润滑剂 5%、高强度树脂 30%、云母 5%、刚玉粉 2%和色料 1%。

所述耐磨涂层按重量百分比计，包括以下原料：石墨烯 5%、碳化硅晶须 3%、刚玉粉 8%、蛭石 15%、高岭土 15%、阻燃剂 5%、纳米二氧化钛 10%、磷酸钠 15%、硅酸钠 15%、羟乙基纤维素 4%、硅丙乳液 4%和硅溶胶 6%。

所述的高强度树脂为聚乙烯树脂改性而成，具体改性方法为：向聚乙烯树脂中加入占其质量百分比为 5%的纳米碳管、硅微粉和氧化锌，然后混合均匀，挤出造粒，得高强度树脂。所述纳米碳管、硅微粉和氧化锌的质量比为 3:6:2。

所述的石材尾矿为长石、石英和页岩。所述石材尾矿先经过预处理，所述预处理过程为：将石材尾矿粉碎、研磨，然后加入柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠进行二次研磨；加入的柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠分别为石材尾矿质量的 0.6%和 0.2%。

所述的高温助熔剂为透辉石和萤石中。所述的稳定剂为液体钙锌复合稳定剂和液体钡镉锌复合稳定剂。

制备方法，包括以下步骤：

S1、发泡轻质材料的制备：按照所述配方称取石墨烯与石材尾矿，混合、粉碎并粉磨，然后加入其它原料，混合均化 3h，经过喷雾造粒处理，烘干，得到发泡轻质粉料。

S2、高韧装饰面层的制备：按照所述配方称取碳酸钙和石墨烯，混合、粉碎并粉磨，然

后加入配方中的其它原料，然后进入高速旋转混合机混合均化 3h，经过喷雾造粒处理，烘干，进入储蓄仓备用，得到高韧装饰面层原料。

S3、烧制成型：将所述发泡轻质粉料在 1300℃ 高温下烧成 0.5h，冷却后取出，切割成型，得到发泡轻质材料层。

S4、二次粘结成型：将所述高韧装饰面层原料在压力为 6MPa、加热温度为 250℃、挤出速率为 100r/min 的条件下压膜、微发泡、挤出，并立即所述发泡轻质层在整面压力为 0.5MPa 状态下进行粘结冷却，形成高韧装饰面层；经打磨、抛光、切割成形，得到发泡陶瓷装饰一体板粗品。

S5、涂覆：按照所述配方称取原料制备耐磨涂覆液，并均匀涂覆在所述发泡陶瓷装饰一体板粗品的高韧装饰面层的表面，形成耐磨涂层，得到发泡陶瓷装饰一体板成品。

耐磨涂覆液的制备方法为：先将磷酸钠和硅酸钠倒入容器中混合加热，温度控制在 70℃；并不停的搅拌，并硅溶胶，使其充分混合，得粘结剂；然后按比例将石墨烯、碳化硅晶须、刚玉粉、蛭石、高岭土、阻燃剂、纳米二氧化钛和羟乙基纤维素混合，加入硅丙乳液，搅拌混合 1h，得混合料；最后将粘结剂和混合料加入搅拌器中，混合搅拌 4h，使其混合均匀，即得到耐磨涂覆液。

### 实施例 3：

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层；所述的高韧装饰面层由软瓷制作而成，与所述发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，所述耐磨涂层涂覆在高韧装饰面层表面。

所述发泡轻质材料层按重量百分比计，包括以下原料：石材尾矿 65%、石墨烯 10%、氧化锆 10%、高温助熔剂 4%、粘土 8%、稳定剂 2%和解胶剂 1%。

所述的软瓷按重量百分比计，包括以下原料：碳酸钙 50%、石墨烯 2%、碳化硅晶须 1%、粘土 1%、AC 发泡剂 1.5%、稳定剂 1%、加工助剂 0.5%、润滑剂 0.5%、高强度树脂 40%、云母 1%、刚玉粉 1%和色料 0.5%。

所述耐磨涂层按重量百分比计，包括以下原料：石墨烯 1%、碳化硅晶须 5%、刚玉粉 4%、蛭石 5%、高岭土 20%、阻燃剂 10%、纳米二氧化钛 5%、磷酸钠 15%、硅酸钠 20%、羟乙基纤维素 5%、硅丙乳液 3%和硅溶胶 7%。

所述的高强度树脂为聚乙烯树脂改性而成，具体改性方法为：向聚乙烯树脂中加入占其质量百分比为 8% 的纳米碳管、硅微粉和氧化锌，然后混合均匀，挤出造粒，得高强度树脂。所述纳米碳管、硅微粉和氧化锌的质量比为 4:8:3。

所述的石材尾矿为花岗岩和大理岩。所述石材尾矿先经过预处理，所述预处理过程为：将石材尾矿粉碎、研磨，然后加入柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠进行二次研磨；加入的柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠分别为石材尾矿质量的 0.5% 和 0.5%

所述的高温助熔剂为煅烧滑石、透辉石和萤石中。所述的稳定剂为铅盐复合稳定剂和液体钡镉。

制备方法同实施例 1。

#### 实施例 4

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比，所述发泡轻质材料层中的石材尾矿不经过预处理。

#### 实施例 5

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比，所述发泡轻质材料层中的高强度树脂不经过改性处理。

#### 实施例 6

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比，所述发泡轻质材料层中的高强度树脂通过加入占其质量百分比为 12% 的纳米碳管、硅微粉和氧化锌进行改性。

#### 实施例 7

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比，所述发泡轻质材料层中的高强度树脂通过加入占其质量百分比为 15% 的纳米碳管、硅微粉和氧化锌进行改性。

#### 对比例 1

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比，所述发泡轻质材料层中的高强度树脂通过加入占其质量百分比为 18% 的纳米碳管、硅微粉和氧化锌进行改性。

对比例 2:

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比, 不涂覆耐磨涂层。

对比例 3:

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比, 所述发泡轻质材料层、软瓷和耐磨涂层中均不含有石墨烯。

对比例 4:

一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板

与实施例 1 相比, 所述软瓷和耐磨涂层中均不含有碳化硅晶须。

性能测试: 按实施例 1-7 和对比例 1-4 的制备方法各制备发泡轻质装饰一体板样品, 制成 30mm×20mm×20mm 的式样, 检测式样的抗压强度、抗折强度、燃烧等级、隔声量和导热系数, 具体步骤参照 GB/T 17657-2013, 结果见表 1。

表 1 实施例 1-5 和对比例 1-3 性能测试结果

	导热系数 W/m <sup>2</sup> ·K	燃烧等级	抗压强度 MPa	抗折强度 MPa	耐磨性 r
实施例 1	0.08	A1 级	7.0	2.9	6325
实施例 2	0.08	A1 级	6.8	2.8	6215
实施例 3	0.09	A1 级	6.9	2.8	6256
实施例 4	0.09	A1 级	6.5	2.5	5560
实施例 5	0.09	A1 级	6.3	2.4	5423
实施例 6	0.08	A1 级	7.2	3.0	6345
实施例 7	0.09	A1 级	7.3	3.0	6352
对比例 1	0.09	A1 级	7.0	2.9	6332
对比例 2	0.11	A1 级	6.8	2.7	5010
对比例 3	0.09	A1 级	6.3	2.3	5160
对比例 4	0.09	A1 级	6.5	2.5	5380

实施例 1-5 和表 1 可以看出, 本发明的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板, 具有较高的抗压强度、抗折强度和燃烧等级, 较低的导热系数和耐磨性测试转数, 说明本发明将软瓷制作的高韧装饰面层与发泡轻质材料层通过压模粘结在一起, 然后在高韧装饰面层表面涂覆耐磨涂层, 具有韧性好、轻质高强、阻燃、保温、防水抗渗和抗老化的效果。

实施例 4-5 可以看出, 经过预处理的石材尾矿和高强度树脂能够更好地改善装饰一体板的强度、韧性和耐磨性。

实施例 1、6-7 和对比例 1 可以看出, 纳米碳管、硅微粉和氧化锌作为骨架, 其含量适当增加可以提高树脂的强度, 但是随着含量增加, 反而使树脂结构松弛, 造成强度降低, 因此应严格控制含量, 15%为最佳添加量。

实施例 1 和对比例 2-4 可以看出, 耐磨涂层能够降低导热系数, 从而改善保温效果。石墨烯和碳化硅晶须能够能够更好地改善装饰一体板的强度、韧性和耐磨性。

放射性核素限量测试: 用  $\gamma$  谱仪系统测量检测样品的内照射指数和外照射指数, 检测结果见表 2。

表 2 放射性核素限量测试数据

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
内照射指数	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
外照射指数	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

表 2 可知: 内照射指数和外照射指数越低, 说明样品的辐射量小, 对人体产生的辐射作用也越小。实施例 1-5 的内照射指数和外照射指数均比较低, 说明本发明所制备的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板的辐射量均比较低, 满足市场需求, 使用较安全。

上述说明是针对本发明较佳可行实施例的详细说明, 但实施例并非用以限定本发明的专利申请范围, 凡本发明所提示的技术精神下所完成的同等变化或修饰变更, 均应属于本发明所涵盖专利范围。

## 权利要求书

1. 一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，其特征在于：包括发泡轻质材料层、高韧装饰面层和耐磨涂层；所述的高韧装饰面层由软瓷制作而成，与所述发泡轻质材料层通过压模粘结在一起，所述耐磨涂层涂覆在高韧装饰面层表面；

所述发泡轻质材料层按重量百分比计，包括以下原料：石材尾矿 65~85%、石墨烯 0.05~10%、氧化锆 0.05~10%、高温助熔剂 0.05~10%、粘土 0.05~8%、稳定剂 0.05~5%和解胶剂 0.05~5%；

所述的软瓷按重量百分比计，包括以下原料：碳酸钙 30~50%、石墨烯 0.05~10%、碳化硅晶须 0.05~5%、粘土 0.05~10%、AC 发泡剂 0.05~5%、稳定剂 0.05~10%、加工助剂 0.05~5%、润滑剂 0.05~10%、高强度树脂 30~60%、云母 1~10%、刚玉粉 0.05~10%和色料 0.05~5%；

所述的高强度树脂为聚乙烯树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂中的一种或多种经过改性而成，具体改性方法为：选取聚乙烯树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂的一种或多种混合得到混合树脂，然后向所述混合树脂中加入占其质量百分比为 5~15%的纳米碳管、硅微粉和氧化锌，然后混合均匀，挤出造粒，得高强度树脂；

所述耐磨涂层按重量百分比计，包括以下原料：石墨烯 1~10%、碳化硅晶须 0.05~5%、刚玉粉 3~10%、蛭石 5~20%、高岭土 5~20%、阻燃剂 3~10%、纳米二氧化钛 1~10%、磷酸钠 5~15%、硅酸钠 10~20%、羟乙基纤维素 0.05~5%、硅丙乳液 3~6%和硅溶胶 5~10%。

2. 根据权利要求 1 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，其特征在于：所述纳米碳管、硅微粉和氧化锌的质量比为 1~5:3~10:1~5。

3. 根据权利要求 1 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，其特征在于：所述的石材尾矿为花岗岩、长石、石英、砂岩、玄武岩、辉绿岩、页岩、石灰岩和大理岩中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板，其特征在于：所述石材尾矿先经过预处理，所述预处理过程为：将石材尾矿粉碎、研磨，然后加入柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠进行二次研磨；加入的柠檬酸盐和对氨基苯磺酸钠分别为石材尾矿质量的 0.5~1%和 0.1~1%

5. 根据权利要求 1 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板, 其特征在于: 所述的高温助熔剂为煅烧滑石、生滑石、透辉石和萤石中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板, 其特征在于: 所述的稳定剂为液体钡锌复合稳定剂、液体钙锌复合稳定剂、铅盐复合稳定剂、液体钡镉和液体钡镉锌复合稳定剂中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板, 其特征在于: 所述的解胶剂为多元羧酸水溶性有机类材料。

8. 根据权利要求 1-7 任意一项所述的一种轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

S1、发泡轻质材料的制备: 按照所述配方称取石墨烯与石材尾矿, 混合、粉碎并粉磨, 然后加入其它原料, 混合均化 0.5~4h, 经过喷雾造粒处理, 烘干, 得到发泡轻质粉料;

S2、高韧装饰面层的制备: 按照所述配方称取碳酸钙和石墨烯, 混合、粉碎并粉磨, 然后加入配方中的其它原料, 然后进入高速旋转混合机混合均化 0.5~3h, 经过喷雾造粒处理, 烘干, 进入储蓄仓备用, 得到高韧装饰面层原料;

S3、烧制成型: 将所述发泡轻质粉料在 900~1300℃ 高温下烧成 0.5~5h, 冷却后取出, 切割成型, 得到发泡轻质材料层;

S4、二次粘结成型: 将所述高韧装饰面层原料通过压膜、微发泡、挤出, 并立即所述发泡轻质层在整面压力为 0.5~1.0MPa 状态下进行粘结冷却, 形成高韧装饰面层; 经打磨、抛光、切割成形, 得到发泡陶瓷装饰一体板粗品;

S5、涂覆: 按照所述配方称取原料制备耐磨涂覆液, 并均匀涂覆在所述发泡陶瓷装饰一体板粗品的高韧装饰面层的表面, 形成耐磨涂层, 得到发泡陶瓷装饰一体板成品。

9. 根据权利要求 8 所述的轻质高强高韧的发泡陶瓷装饰一体板的其制备方法, 其特征在于: 步骤 S5 中, 先将磷酸钠和硅酸钠倒入容器中混合加热, 温度控制在 50~70℃; 并不停的搅拌, 并硅溶胶, 使其充分混合, 得粘结剂; 然后按比例将石墨烯、碳化硅晶须、刚玉粉、蛭石、高岭土、阻燃剂、纳米二氧化钛和羟乙基纤维素混合, 加入硅丙乳液, 搅拌混合 1~2h, 得混合料; 最后将粘结剂和混合料加入搅拌器中, 混合搅拌 1~5h, 使其混合均匀, 即得到耐磨涂覆液。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/101846

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
B32B 9/04(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 37/12(2006.01)i; B32B 33/00(2006.01)i; C04B 33/132(2006.01)i; C04B 33/13(2006.01)i; C04B 33/32(2006.01)i; C04B 33/32(2006.01)i; C04B 26/04(2006.01)i; C04B 26/14(2006.01)i; C04B 26/08(2006.01)i; C04B 38/02(2006.01)i; C04B 28/34(2006.01)i; C04B 41/68(2006.01)i; C04B 111/20(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B; C04B		
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; CNKI; VEN: 氧化锆, 高温助溶剂, 晶须, 石墨烯, 碳化硅, SiC, 树脂, 硅微粉, 氧化锌, 碳管, zirconia, high temperature cosolvent, whisker, graphene, silicon carbide, resin, silicon micropowder, zinc oxide, carbon tube		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107759211 A (GUANGXI XUTENG INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 06 March 2018 (2018-03-06) entire document	1-9
A	CN 107778946 A (ANHUI MARKOO CHEMICAL TECH CO., LTD.) 09 March 2018 (2018-03-09) entire document	1-9
A	CN 105199510 A (TIANCHANG KAILIN CHEMICAL CO., LTD.) 30 December 2015 (2015-12-30) entire document	1-9
A	CN 107759243 A (GUANGXI XUTENG INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 06 March 2018 (2018-03-06) entire document	1-9
A	CN 107698238 A (GUANGXI XUTENG INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 16 February 2018 (2018-02-16) entire document	1-9
<input checked="" 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 <b>14 November 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 November 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China</b>		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2019/101846**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109291549 A (GUANGXI XUTENG INDUSTRY GROUP CO., LTD.) 01 February 2019 (2019-02-01) claims 1-10	1-9
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2019/101846**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107759211	A	06 March 2018	None			
CN	107778946	A	09 March 2018	None			
CN	105199510	A	30 December 2015	None			
CN	107759243	A	06 March 2018	None			
CN	107698238	A	16 February 2018	CN	107698238	B	09 November 2018
CN	109291549	A	01 February 2019	CN	109291549	B	24 September 2019

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>B32B 9/04(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 37/12(2006.01)i; B32B 33/00(2006.01)i; C04B 33/132(2006.01)i; C04B 33/13(2006.01)i; C04B 33/32(2006.01)i; C04B 33/32(2006.01)i; C04B 26/04(2006.01)i; C04B 26/14(2006.01)i; C04B 26/08(2006.01)i; C04B 38/02(2006.01)i; C04B 28/34(2006.01)i; C04B 41/68(2006.01)i; C04B 111/20(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>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B32B; C04B</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>CNABS; CNKI; VEN:氧化锆, 高温助溶剂, 晶须, 石墨烯, 碳化硅, SiC, 树脂, 硅微粉, 氧化锌, 碳管, zirconia, high temperature cosolvent, whisker, graphene, silicon carbide, resin, silicon micropowder, zinc oxide, carbon tube</p>																							
<p><b>C. 相关文件</b></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>A</td> <td>CN 107759211 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107778946 A (安徽迈高化工科技有限公司) 2018年 3月 9日 (2018 - 03 - 09) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105199510 A (天长市开林化工有限公司) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107759243 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107698238 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 2月 16日 (2018 - 02 - 16) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109291549 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-10</td> <td>1-9</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          “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          “&amp;” 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	A	CN 107759211 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 全文	1-9	A	CN 107778946 A (安徽迈高化工科技有限公司) 2018年 3月 9日 (2018 - 03 - 09) 全文	1-9	A	CN 105199510 A (天长市开林化工有限公司) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文	1-9	A	CN 107759243 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 全文	1-9	A	CN 107698238 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 2月 16日 (2018 - 02 - 16) 全文	1-9	PX	CN 109291549 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-10	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 107759211 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 全文	1-9																					
A	CN 107778946 A (安徽迈高化工科技有限公司) 2018年 3月 9日 (2018 - 03 - 09) 全文	1-9																					
A	CN 105199510 A (天长市开林化工有限公司) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文	1-9																					
A	CN 107759243 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 全文	1-9																					
A	CN 107698238 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2018年 2月 16日 (2018 - 02 - 16) 全文	1-9																					
PX	CN 109291549 A (广西旭腾实业集团有限公司) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-10	1-9																					
国际检索实际完成的日期	2019年 11月 14日	国际检索报告邮寄日期	2019年 11月 21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	授权官员	任亮平 电话号码 86-010-62084926																				

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/101846

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	107759211	A	2018年 3月 6日	无	
CN	107778946	A	2018年 3月 9日	无	
CN	105199510	A	2015年 12月 30日	无	
CN	107759243	A	2018年 3月 6日	无	
CN	107698238	A	2018年 2月 16日	CN 107698238	B 2018年 11月 9日
CN	109291549	A	2019年 2月 1日	CN 109291549	B 2019年 9月 24日