(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
2017 年 8 月 10 日 (10.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/133049 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/622 (2006.01) *C04B 35/10* (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01) *B28B 1/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/075447

(22) 国际申请日: 2016 年 3 月 3 日 (03.03.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610079680.X 2016 年 2 月 4 日 (04.02.2016) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号刘伟, Guangdong 510006 (CN)。

(72) 发明人: 刘伟 (LIU, Wei); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号刘伟, Guangdong 510006 (CN)。 陈健 (CHEN, Jian); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号陈健, Guangdong 510006 (CN)。 周茂鹏 (ZHOU, Maopeng); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号周茂鹏, Guangdong 510006 (CN)。 伍海东 (WU, Haidong); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号伍海东, Guangdong 510006 (CN)。 伍尚华 (WU, Shanghua); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号伍尚华, Guangdong 510006 (CN)。

(74) 代理人: 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) (BEIJING KEYI INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市海淀区蓟门里和景园 1-2-502 号赵蕊红, Beijing 100088 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING TRANSPARENT CERAMIC PART BY INJECTION MOLDING

(54) 发明名称 : 一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法

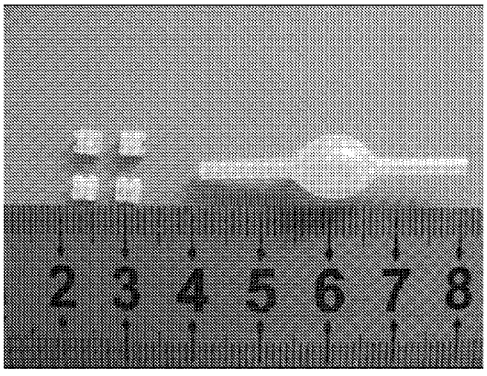


图 4

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a transparent ceramic part by injection molding. The method comprises the following steps: (1) forming a nanoscale organic acid coating layer on a surface of a ceramic powder to obtain a surface-modified ceramic powder; (2) mixing the surface-modified ceramic powder with a binder system to obtain a feedstock for a ceramic injection molding process; (3) performing injection molding to obtain a ceramic green body; (4) degreasing the ceramic green body; and (5) sintering the degreased ceramic green body to obtain the transparent ceramic part. The method can be used to prepare a high-performance transparent ceramic part with a complex shape.

(57) 摘要: 一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：(1)在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体；(2)将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼；(3)注射成型得到陶瓷坯体；(4)对陶瓷坯体进行脱脂；(5)对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得透明陶瓷部件。该方法能够制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件。

WO 2017/133049 A1

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:

— 关于发明人身份(细则 4.17(i))

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

— 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))。

说 明 书

一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法

技术领域

本发明涉及透明陶瓷制备技术领域，特别涉及一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法。

背景技术

透明陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、高强度、高硬度、化学稳定性和生物相容性等结构陶瓷所固有的属性，同时具备透光、透波、激光等功能特性，已在能源、机械、军工、电子、半导体、医学等高科技领域得到愈来愈广泛的应用。自上世纪 60 年代以来，陶瓷材料科学工作者对透明陶瓷材料的合成、烧结、晶体结构、性能、透光机理以及应用等方面做了许多探索和研究工作。如研究了氧化铝、钇铝石榴石、氧化钇、氧化镁、镁铝尖晶石等氧化物透明陶瓷以及氮化铝、塞隆等非氧化物透明陶瓷。然而，随着科技的发展，对透明陶瓷性能的制备也提出了更高的要求，例如陶瓷金卤灯中的透明氧化铝陶瓷放电管，透明氧化铝陶瓷托槽，透明氧化锆陶瓷镜头，钇铝石榴石激光透明陶瓷，透明陶瓷装甲以及镁铝尖晶石陶瓷整流罩。

目前透明陶瓷多采用传统的成型方法，如干压、注浆、等静压成型，这些传统成型方法并不适用于制备精密、复杂形状的高性能、高可靠性的透明陶瓷材料，如目前在牙齿矫正具有较好应用前景的透明氧化铝托槽、陶瓷金卤灯放电管。传统的成型方法中，陶瓷干压成型虽然效率较高，但存在密度差异、显微结构不均匀的现象，同时不易成型异形部件。陶瓷注浆成型虽可成型异形产品，但成型坯体易产生密度不均和成分偏析，成型尺寸精度低和产品可靠性下降等问题。冷等静压成型可得到高密度和高均匀性的成型坯体，但难以成型形状复杂的陶瓷零部件，且成型效率低和手工操作多。

因此，针对现有技术不足，提供一种具备净尺寸、高精度、高密度、高均匀性且适合制备高性能、复杂形状部件的成型方法以克服现有技术不足甚为必要。

发明内容

本发明的目的在于避免现有技术的不足之处而提供一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，能够制备净尺寸、高性能、复杂复杂形状的透明陶瓷部件。

本发明的上述目的通过如下技术手段实现。

提供一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体；

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼；

（3）注射成型得到陶瓷坯体；

（4）对陶瓷坯体进行脱脂；

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。

优选的，上述步骤（1）中采用纯度大于99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的陶瓷粉体作为原料进行表面改性。

优选的，上述步骤（1）中使用的表面改性剂为硬脂酸、油酸或者十二烷基硬脂酸中的任意一种，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的 1.5~3%。

优选的，上述步骤（1）具体是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，通过球磨使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应得到表面改性化陶瓷粉体。

优选的，上述步骤（1）中，球磨介质为酒精，球磨时间为3~12h。

优选的，上述步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料；

以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为58~65%；

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的8~20%，聚丙烯占粘接剂体系的8~20%，石蜡占粘接剂体系的54~65%，硬脂酸占粘接剂体系的5~10%，增塑剂占粘接剂体系的4~8%。

优选的，上述步骤（2）陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼30~45min，在混炼结束前3~5min内加入增塑剂。

优选的，上述（4）对陶瓷坯体进行脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为40~60°C下萃取4~12h，然后放入烘箱中在80~100°C的温度下干燥20-50分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 1.5~3h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 1.5~3h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 1.5~3h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5~3.5h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5~3.5h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 2.5~3.5h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 2.5~3.5h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

优选的，上述步骤（4.2）热脱脂过程采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为 α-Al_2O_3 粉、氧化锆粉、γ-Al_2O_3 粉、活性碳粉中的任意一种。

优选的，上述步骤（5）采用气氛烧结、热压烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

本发明的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体；（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进

行陶瓷注射喂料混炼；（3）注射成型得到陶瓷坯体；（4）对陶瓷坯体进行脱脂；（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。本发明的方法能够制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

说明书附图

结合附图对本发明作进一步解释说明，但附图中的内容不构成对本发明的限制。

图 1 是本发明实施例 5 中表面改性化氧化铝陶瓷粉体的陶瓷颗粒透射电子显微镜图。

图 2 是本发明实施例 5 中氧化铝陶瓷粉体、表面改性化的氧化铝陶瓷粉体及硬质酸的粉体傅里叶红外分析结果图。

图 3 是本发明实施例 5 中烧结后的透明氧化铝陶瓷的扫描电镜表面形貌图。

图 4 是本发明实施例 5 中通过本发明的方法制备的部分复杂形状透明陶瓷部件的示意图。

具体实施方式

结合以下实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1。

一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体。

其中，步骤（1）中采用纯度大于99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的陶瓷粉体作为原料进行表面改性。

步骤（1）中使用的表面改性剂为硬脂酸、油酸或者十二烷基硬脂酸中的任意一种，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的 1.5~3%。

表面改性过程是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，通过球磨使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应得到表面改性化陶瓷粉体。球磨介质为酒精，球磨时间为3~12h。

本实施例通过球磨方式将表面改性剂引入陶瓷粉体预先进行表面改性，通过表面改性剂与陶瓷粉体之间发生的酯化反应在陶瓷表面形成一层纳米级的有机酸包覆层。与现有技术中在混炼阶段引入表面改性剂不同，本发明的工艺方法能够确保整个制备工艺有效进行，最终获得高性能的透明陶瓷部件。

陶瓷粉体表面改性后进入步骤（2）混炼。

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼。步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料。以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为58~65%。

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百

分比计，聚乙烯占粘接剂体系的8~20%，聚丙烯占粘接剂体系的8~20%，石蜡占粘接剂体系的54~65%，硬脂酸占粘接剂体系的5~10%，增塑剂占粘接剂体系的4~8%。

（3）注射成型得到陶瓷坯体。

（4）对陶瓷坯体进行脱脂，脱脂可以采用热脱脂，也可以采用二步脱脂法。

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。

本发明的方法能够制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

实施例 2。

一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体。

其中，步骤（1）中采用纯度大于99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的陶瓷粉体作为原料进行表面改性。

步骤（1）中使用的表面改性剂为硬脂酸、油酸或者十二烷基硬脂酸中的任意一种，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的 2%。

表面改性过程是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，通过球磨使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应得到表面改性化陶瓷粉体。球磨介质为酒精，球磨时间为3~12h。

本实施例通过球磨方式将表面改性剂引入陶瓷粉体预先进行表面改性，通过表面改性剂与陶瓷粉体之间发生的酯化反应在陶瓷表面形成一层纳米级的有机酸包覆层。与现有技术中在混炼阶段引入表面改性剂不同，本发明的工艺方法能够确保整个制备工艺有效进行，最终获得高性能的透明陶瓷部件。

陶瓷粉体表面改性后进入步骤（2）混炼。

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼。步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料。以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为58~65%。

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的8~20%，聚丙烯占粘接剂体系的8~20%，石蜡占粘接剂体系的54~65%，硬脂酸占粘接剂体系的5~10%，增塑剂占粘接剂体系的4~8%。

陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼30~45min，在混炼结束前3~5min内加入增塑剂。

（3）注射成型得到陶瓷坯体。

（4）对陶瓷坯体进行脱脂。脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为40~60°C下萃取4~12h，然后放入烘箱中在80~100°C的温度下干燥20-50分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 1.5~3h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 1.5~3h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 1.5~3h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5~3.5h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5~3.5h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 2.5~3.5h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 2.5~3.5h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

步骤（4.2）热脱脂过程可以采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为 α-Al_2O_3 粉、氧化锆粉、γ-Al_2O_3 粉、活性碳粉中的任意一种。埋粉方式一方面可以对坯体起到支撑作用，避免粘结剂软化时坯体在自重作用下发生形变，另一面坯体埋粉的毛细吸附作用可以促进有机粘结剂的排除。

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。烧结可以采用气氛烧结、热压烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

本发明注射成型制备透明陶瓷部件的方法，对陶瓷粉体预处理，然后进行原料混炼、注射成型，采用二步脱脂法进行脱脂，最后经过烧结制备出性能优良的透明陶瓷部件。本发明的方法适合制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

实施例 3。

一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体。

其中，步骤（1）中采用纯度大于99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的陶瓷粉体作为原料进行表面改性。

步骤（1）中使用的表面改性剂为硬脂酸，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的 2.3%。

表面改性过程是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，以酒精作为球磨介质，通过球磨10h，使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应得到表面改性化陶瓷粉体。

通过球磨方式将表面改性剂引入陶瓷粉体预先进行表面改性，通过表面改性剂与陶瓷粉体之间发生的酯化反应在陶瓷表面形成一层纳米级的有机酸包覆层。与现有技术中在混炼阶段引入表面改性剂不同，本发明的工艺方法能够确保整个制备工艺有效进行，最终获得高性能的透明陶瓷部件。

陶瓷粉体表面改性后进入步骤（2）混炼。

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼。步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料。以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为60%。

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的10%，聚丙烯占粘接剂体系的10%，石蜡占粘接剂体系的65%，硬脂酸占粘接剂体系的10%，增塑剂占粘接剂体系的5%。

陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼30min，在混炼结束前5min内加入增塑剂。

（3）注射成型得到陶瓷坯体。

（4）对陶瓷坯体进行脱脂。脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为50°C下萃取6h，然后放入烘箱中在90°C的温度下干燥30分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 2h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 2h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 2h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 3h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 3h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

步骤（4.2）热脱脂过程可以采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为 α-Al_2O_3 粉。埋粉方式一方面可以对坯体起到支撑作用，避免粘结剂软化时坯体在自重作用下发生形变，另一面坯体埋粉的毛细吸附作用可以促进有机粘结剂的排除。

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。烧结可以采用气氛烧结、热压烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

本发明注射成型制备透明陶瓷部件的方法，对陶瓷粉体预处理，然后进行原料混炼、注射成型，采用二步脱脂法进行脱脂，最后经过烧结制备出性能优良的透明陶瓷部件。本发明的方法适合制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

实施例 4。

一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体。

其中，步骤（1）中采用纯度大于99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的陶瓷粉体作为原料进行表面改性。

步骤（1）中使用的表面改性剂为硬脂酸、油酸或者十二烷基硬脂酸中的任意一种，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的1.8%。

表面改性过程是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，通过球磨使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应得到表面改性化陶瓷粉体。球磨介质为酒精，球磨时间为6h。

本实施例通过球磨方式将表面改性剂引入陶瓷粉体预先进行表面改性，通过表面改性剂与陶瓷粉体之间发生的酯化反应在陶瓷表面形成一层纳米级的有机酸包覆层。与现有技术中在混炼阶段引入表面改性剂不同，本发明的工艺方法能够确保整个制备工艺有效进行，最终获得高性能的透明陶瓷部件。

陶瓷粉体表面改性后进入步骤（2）混炼。

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼。步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料。以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为62%。

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的15%，聚丙烯占粘接剂体系的15%，石蜡占粘接剂体系的60%，硬脂酸占粘接剂体系的6%，增塑剂占粘接剂体系的4%。

陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼30min，在混炼结束前3min内加入增塑剂。

（3）注射成型得到陶瓷坯体。

（4）对陶瓷坯体进行脱脂。脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为40~60°C下萃取12h，然后放入烘箱中在80~100°C的温度下干燥45分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 3h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 3h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 1.5h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3.5h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 3.5h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 2.5h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

步骤（4.2）热脱脂过程可以采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为氧化锆粉。埋粉方式一方面可以对坯体起到支撑作用，避免粘结剂软化时坯体在自重作用下发生形变，另一面坯体埋粉的毛细吸附作用可以促进有机粘结剂的排除。

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。烧结可以采用气氛烧结、热压烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

本发明注射成型制备透明陶瓷部件的方法，对陶瓷粉体预处理，然后进行原料混炼、注射成型，采用二步脱脂法进行脱脂，最后经过烧结制备出性能优良的透明陶瓷部件。本发明的方法适合制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

实施例 5。

通过本发明一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法进行氧化铝透明陶瓷的制备，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性

采用纯度大于 99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的氧化铝陶瓷粉体作为原料进行表面改性。表面改性剂为硬脂酸，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的2%。

表面改性过程是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，采用酒精作为球磨介质，球磨5 h，使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层1-3纳米厚的硬脂酸酸包覆层，得到表面改性化的氧化铝陶瓷粉体。本实施例中表面改性化的氧化铝陶瓷粉体的陶瓷颗粒透射电子显微镜图片如图1所示。对本实施例中的氧化铝陶瓷粉体、表面改性化的氧化铝陶瓷粉体及硬质酸分别进行粉体傅里叶红外分析，结果如图2所示，从图2中可以看出，表面改性化的氧化铝陶瓷粉体的图谱与纯氧化铝不同。

本实施例中通过球磨方式将表面改性剂引入陶瓷粉体预先进行表面改性，通过表面改性剂与陶瓷粉体之间发生的酯化反应在陶瓷表面形成一层纳米级的有机酸包覆层。与现有技术中在混炼阶段引入表面改性剂不同，本发明的工艺方法能够确保整个制备工艺有效进行，最终获得高性能的透明陶瓷部件。

陶瓷粉体表面改性后进入步骤（2）混炼。

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼。步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料。以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为62%。

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的15%，聚丙烯占粘接剂体系的15%，石蜡占粘接剂体系的60%，硬脂酸占粘接剂体系的6%，增塑剂占粘接剂体系的4%。

陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼30min，在混炼结束前3min内加入增塑剂。

（3）注射成型得到陶瓷坯体。

（4）对陶瓷坯体进行脱脂。脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为55°C下萃取12h，然后放入烘箱中在1000°C的温度下干燥42分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 1.5h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 2.5h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 2h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3.5h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 3.5h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 2h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

步骤（4.2）热脱脂过程采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为活性炭粉。埋粉方式一方面可以对坯体起到支撑作用，避免粘结剂软化时坯体在自重作用下发生形变，另一面坯体埋粉的毛细吸附作用可以促进有机粘结剂的排除。

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。烧结可以采用气氛烧结的方式进行。烧结后的透明氧化铝陶瓷的扫描电镜表面形貌图如图 3 所示。需要说明的是，氧化铝陶瓷部件的气氛烧结方式为本领域公知常识，在此不再赘述。

对陶瓷坯体的烧结方式不局限于本实施例的气氛烧结，也可以选择热压烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

通过本发明的方法制备的复杂形状透明陶瓷部件的图片如图 4 所示，图 4 中含有四个透明氧化铝托槽和一个透明氧化铝等放电管。通过本发明的方法还可以制备其它复杂形状的透明氧化铝陶瓷部件，在此不一一赘述。

本发明注射成型制备透明陶瓷部件的方法，对陶瓷粉体预处理，然后进行原料混炼、注射成型，采用二步脱脂法进行脱脂，最后经过烧结制备出性能优良的透明陶瓷部件。本发明的方法适合制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

实施例 6。

通过本发明一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法进行氧化钇透明陶瓷的制备，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性

采用纯度大于 99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的氧化钇陶瓷粉体作为原料进行表面改性。表面改性剂为硬脂酸，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的 1.6%。

表面改性过程是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，采用酒精作为球磨介质，球磨3 h，使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层1-3纳米厚的硬脂酸酸包覆层，得到表面改性化的氧化钇陶瓷粉体。

本实施例中通过球磨方式将表面改性剂引入陶瓷粉体预先进行表面改性，通过表面改性剂与陶瓷粉体之间发生的酯化反应在陶瓷表面形成一层纳米级的有机酸包覆层。与现有技术中在混炼阶段引入表面改性剂不同，本发明的工艺方法能够确保整个制备工艺有效进行，最终获得高性能的透明陶瓷部件。

陶瓷粉体表面改性后进入步骤（2）混炼。

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼。步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料。以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为61%。

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的13%，聚丙烯占粘接剂体系的13%，石蜡占粘接剂体系的64%，硬脂酸占粘接剂体系的5%，增塑剂占粘接剂体系的5%。

陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼33min，在混炼结束前4min内加入增塑剂。

（3）注射成型得到陶瓷坯体。

（4）对陶瓷坯体进行脱脂。脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为55°C下萃取12h，然后放入烘箱中在1000°C的温度下干燥42分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 1.5h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 2.5h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 2h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 3.5h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 3.5h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 2h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

步骤（4.2）热脱脂过程采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为活性炭粉。埋粉方式一方面可以对坯体起到支撑作用，避免粘结剂软化时坯体在自重作用下发生形变，另一面坯体埋粉的毛细吸附作用可以促进有机粘结剂的排除。

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。烧结可以采用热压烧结的方式进行。需要说明的是，氧化钇陶瓷部件的气氛烧结方式为本领域公知常识，在此不再赘述。

对陶瓷坯体的烧结方式不局限于本实施例的热压烧结，也可以选择气氛烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

通过本发明的方法可以制备复杂形状透明陶瓷部件，如透明氧化钇托槽、透明氧化钇等放电管等等。

本发明注射成型制备透明陶瓷部件的方法，对陶瓷粉体预处理，然后进行原料混炼、注射成型，采用二步脱脂法进行脱脂，最后经过烧结制备出性能优良的透明陶瓷部件。本发明的方法适合制备高性能、复杂形状的透明陶瓷部件，所制备的透明陶瓷部件显微结构精细、致密性好、性能优良。

需要说明的是，本发明的方便不适用于所有透明透明陶瓷部件制备，不仅仅局限于氧化铝透明陶瓷部件和氧化钇透明陶瓷部件的制备，在此不一一赘述。

最后应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

1. 一种注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）陶瓷粉体表面改性，使表面改性剂在陶瓷粉末表面形成一层纳米级的有机酸包覆层，得到表面改性化陶瓷粉体；

（2）将表面改性化陶瓷粉体与粘接剂体系进行陶瓷注射喂料混炼；

（3）注射成型得到陶瓷坯体；

（4）对陶瓷坯体进行脱脂；

（5）对脱脂后的陶瓷坯体进行烧结，获得成品透明陶瓷部件。

2. 根据权利要求1所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，步骤（1）中采用纯度大于99.9%、颗粒尺寸为亚微米级的陶瓷粉体作为原料进行表面改性。

3. 根据权利要求 2 所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（1）中使用的表面改性剂为硬脂酸、油酸或者十二烷基硬脂酸中的任意一种，表面改性剂的含量占陶瓷粉体重量的 1.5~3%。

4. 根据权利要求3所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（1）具体是将表面改性剂与陶瓷粉体混合，通过球磨使得表面改性剂与陶瓷粉体发生酯化反应得到表面改性化陶瓷粉体。

5. 根据权利要求4所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（1）中，球磨介质为酒精，球磨时间为3~12h。

6. 根据权利要求5所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（2）陶瓷注射喂料混炼中，由表面改性化陶瓷粉体和粘接剂量体系构成注射成型混合料；

以重量百分比计，表面改性化陶瓷粉体占注射成型混合料的重量百分比为58~65%；

粘接剂体系由聚乙烯、聚丙烯、石蜡、硬脂酸和增塑剂组成，以重量百分比计，聚乙烯占粘接剂体系的8~20%，聚丙烯占粘接剂体系的8~20%，石蜡占粘接剂体系的54~65%，硬脂酸占粘接剂体系的5~10%，增塑剂占粘接剂体系的4~8%。

7. 根据权利要求6所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（2）陶瓷注射喂料混炼过程具体包括：

首先预热双辊开炼机，待辊筒的温度达到170°C后，在两个辊筒之间的间隙中加入聚乙烯和聚丙烯，待聚乙烯、聚丙烯完全熔融后，加入表面改性化陶瓷粉末、石蜡和硬脂酸，混炼30~45min，在混炼结束前3~5min内加入增塑剂。

8. 根据权利要求7所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述（4）对陶瓷坯体进行脱脂是采用溶剂萃取脱脂结合热脱脂的二步脱脂法对陶瓷坯体进行脱脂，具体包括：

（4.1）溶剂萃取脱脂：采用煤油作为有机溶剂，在萃取温度为40~60°C

下萃取4~12h，然后放入烘箱中在80~100°C的温度下干燥20-50分钟；

（4.2）热脱脂：将溶剂萃取脱脂后的陶瓷坯体置入马弗炉中进行热脱脂，热脱脂的升温曲线为：在 4h 内从室温升至 80 °C，保温 1.5~3h；然后在 3h 内从 80 °C 升至 150°C，保温 1.5~3h；接着在 4h 内从 150 °C 升至 250 °C，保温 1.5~3h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5~3.5h；接着在 4h 内从 250 °C 升至 350 °C，保温 2.5~3.5h；接着在 4h 内从 350 °C 升至 450 °C，保温 2.5~3.5h；最后在 4h 内从 450 °C 升至 500 °C，保温 2.5~3.5h；整个热脱脂过程控制在 44h 内。

9. 根据权利要求 8 所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（4.2）热脱脂过程采用埋粉方式进行，埋粉采用的粉体为 α-Al_2O_3 粉、氧化锆粉、γ-Al_2O_3 粉、活性碳粉中的任意一种。

10. 根据权利要求 9 所述的注射成型制备透明陶瓷部件的方法，其特征在于，所述步骤（5）采用气氛烧结、热压烧结或者常压烧结后再通过热等静压烧结方式中的任意一种方式进行。

说 明 书 附 图

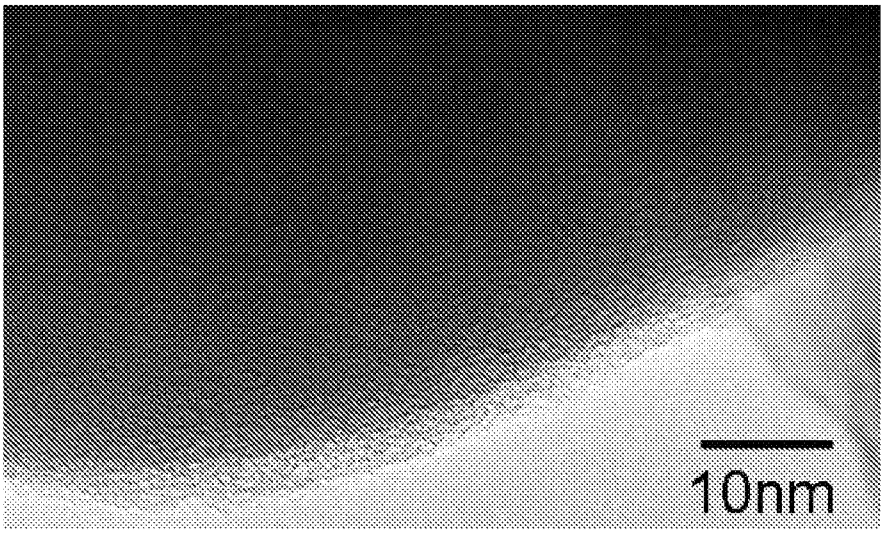

10nm

图1

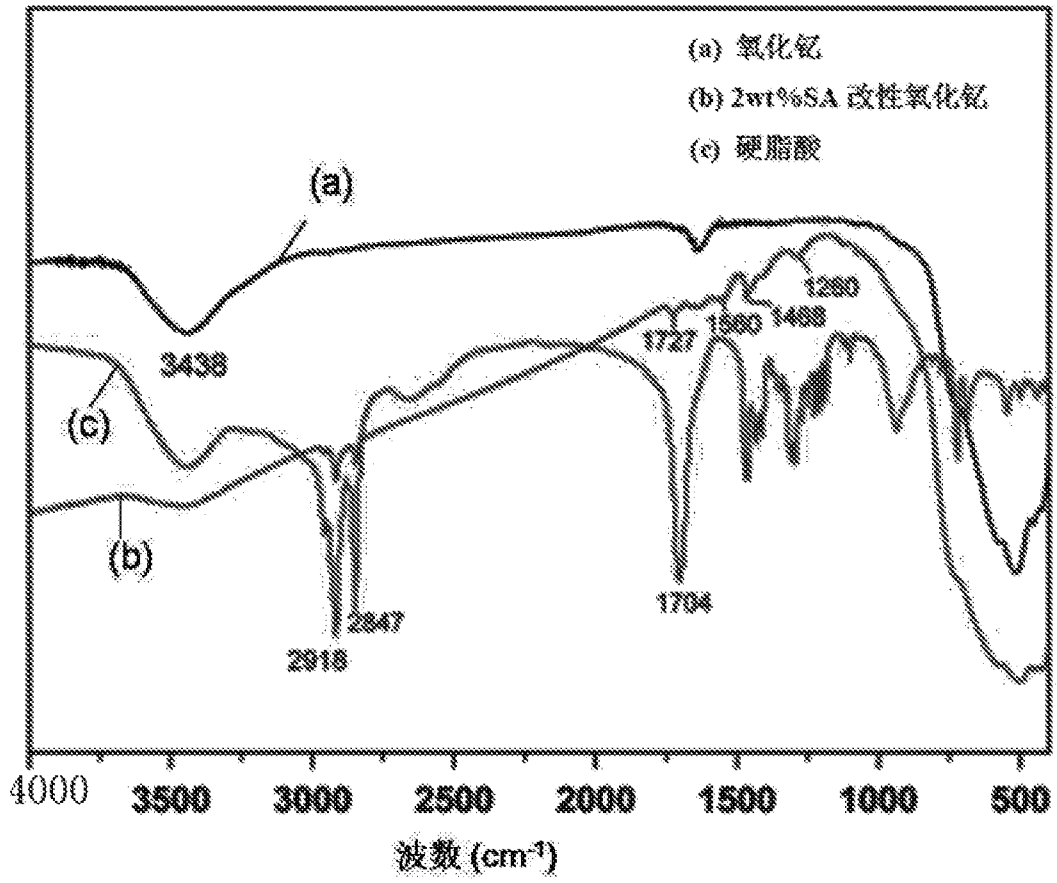

(a) 氧化钇
(b) 2wt%SA 改性氧化钇
(c) 硬脂酸
(a)
3438
(c)
(b)
2918
2847
1727
1704
1560
1468
1380
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数 (cm-1)

图 2

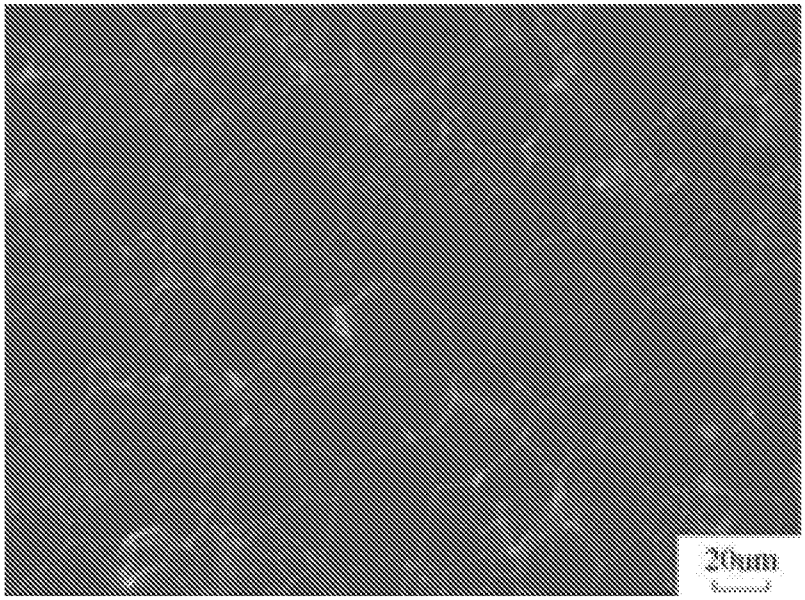


图 3

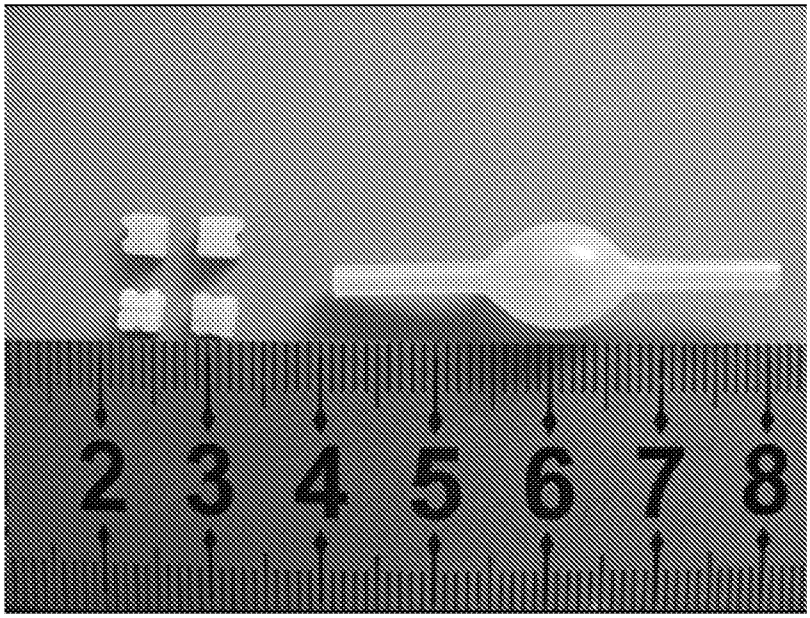


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/075447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/622 (2006.01) i; C04B 35/628 (2006.01) i; C04B 35/10 (2006.01) i; B28B 1/00 (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)

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, VEN, CNKI, ELSEVIER: forming, ball milling, transparent, ceramic, injection, molding, moulding, modified, stearic acid, oleic acid, milling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101618568 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 06 January 2010 (06.01.2010), claims 1-5, and description, embodiments 1-4	1-10
X	CN 103803974 A (YUANCHUANG CERAMIC LIMITED LIABILITY COMPANY), 21 May 2014 (21.05.2014), claims 8-10, and description, embodiments 2-3	1-10
E	CN 105732050 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1-10	1-5
A	CN 104860684 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING), 26 August 2015 (26.08.2015), the whole document	1-10
X	LIU, Wei. "Basic Research of Transparent Alumina Ceramics Moulding and Sintering Process", SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA DOCTORAL DISSERTATIONS FULL-TEXT DATABASE, no. 7, 15 July 2014 (15.07.2014), ISSN: 1674-022X, 4.2 experimental method and principle	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
02 November 2016 (02.11.2016)	**10 November 2016 (10.11.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 **PENG, Fei** Telephone No.: (86-10) **62084685**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/075447

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101618568 A	06 January 2010	CN 101618568 B	11 May 2011
CN 103803974 A	21 May 2014	CN 103803974 B	08 July 2015
CN 105732050 A	06 July 2016	None	
CN 104860684 A	26 August 2015	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/075447

A. 主题的分类

C04B 35/622(2006.01)i；C04B 35/628(2006.01)i；C04B 35/10(2006.01)i；B28B 1/00(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)

C04B

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，VEN，CNKI，ELSEVIER：透明，陶瓷，注射，成型，成形，改性，硬脂酸，油酸，球磨，transparent，ceramic，injection，molding，moulding，modified，stearic acid，oleic acid，milling

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
X	CN 101618568 A (清华大学) 2010年 1月 6日 (2010-01-06) 权利要求1-5，说明书实施例1-4	1-10
X	CN 103803974 A (雅安远创陶瓷有限责任公司) 2014年 5月 21日 (2014-05-21) 权利要求8-10，说明书实施例2-3	1-10
E	CN 105732050 A (广东工业大学) 2016年 7月 6日 (2016-07-06) 权利要求1-10	1-5
A	CN 104860684 A (北京科技大学) 2015年 8月 26日 (2015-08-26) 全文	1-10
X	刘伟. "透明氧化铝陶瓷成型与烧结工艺的基础研究" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑，第7期，2014年 7月 15日 (2014-07-15)， ISSN：1674-022X， 4.2 实验方法及原理	1-10

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2016年 11月 2日	2016年 11月 10日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	彭飞
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084685

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/075447

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	101618568	A	2010年 1月 6日	CN	101618568	B	2011年 5月 11日
CN	103803974	A	2014年 5月 21日	CN	103803974	B	2015年 7月 8日
CN	105732050	A	2016年 7月 6日		无		
CN	104860684	A	2015年 8月 26日		无		